

Präparation und Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Suspensionen formanisotroper Kolloide

Dissertation
zur
Erlangung des Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Christian Märkert, geb. am 16.04.1980 in Brakel

Rostock, 01.10.2012

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. Joachim Wagner, Universität Rostock

Prof. Dr. Gerhard Grübel, Deutsches Elektronen-Synchrotron Hamburg

Termin des wissenschaftlichen Kolloquiums: 16. Juli 2013

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum zwischen April 2006 und Oktober 2012 im Fachbereich Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes sowie in der Abteilung Physikalische Chemie am Institut für Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Joachim Wagner angefertigt.

Zusammenfassung

Suspensionen magnetischer Nanoteilchen sind interessante kolloidale Modellsysteme, die es erlauben, den Einfluss externer Felder auf deren Struktur und Dynamik zu untersuchen. Die Verfügbarkeit von definierten, stäbchenförmigen Teilchen mit einstellbarem Halbachsenverhältnis erhöht die Komplexität der Systeme im Vergleich zu sphärischen Teilchen. Als Modellsystem wurden spindelförmige Hämatit-Teilchen präpariert, deren Halbachsenverhältnis durch die Konzentration von NaH_2PO_4 während des Kristallitwachstums eingestellt werden kann.

Neben Elektronenmikroskopie (TEM) wurde Synchrotron-Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) zur strukturellen Charakterisierung der Suspensionen in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes genutzt. Die richtungsabhängige translatorische Diffusion magnetisch ausgerichteter Teilchen wurde mittels Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie (XPCS) untersucht, während depolarisierte Photonkorrelationsspektroskopie (PCS) einen Zugang zu rotatorischer Diffusion erlaubte.

Abstract

Suspensions of magnetic nanoparticles are interesting colloidal model systems to investigate the structural and dynamic response to external fields. Due to the availability of highly defined rodlike particles with tunable aspect ratio, the complexity of the model systems can be increased compared to conventional spherical particles. As a model system, spindle-shaped hematite particles are prepared. Their aspect ratio is varied by the concentration of NaH_2PO_4 . In addition to transmission electron microscopy (TEM) scattering methods employing synchrotron radiation as a probe are used to characterize structural and dynamic properties of the suspension. The structural characterization in dependence on external magnetic fields is performed via Small Angle X-ray Scattering (SAXS). The direction dependent diffusion of aligned particles is investigated via X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) and the rotational motion by means of depolarized Photon Correlation Spectroscopy (PCS).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Formanisotrope Teilchen.....	4
2.1 Stand der Forschung bei der Präparation von formanisotropen Teilchen.....	5
2.1.1 Präparation von formanisotropen Zinkoxidteilchen.....	6
2.1.2 Präparation von formanisotropen Hämatit-Teilchen.....	6
3. Instrumenteller Teil	7
3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	8
3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	9
3.3 Vibrating Sample Magnetometer (VSM).....	9
3.4 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS).....	10
3.5 Röntgen-Photonenkorrelationsspektroskopie (XPCS).....	11
3.6 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS).....	13
4. Präparation eines kolloidalen Modellsystems formanisotroper Nano-Teilchen	15
4.1 Synthese von stäbchenförmigen Zinkoxidteilchen (ZnO)	16
4.1.1 Ergebnisse und Diskussion.....	17
4.2 Synthese spindelförmiger Hämatit-Teilchen (α -Fe ₂ O ₃).....	19
4.2.1 Charakterisierung der spindelförmigen Hämatit-Teilchen (α -Fe ₂ O ₃) mittels Röntgendiffraktometrie (XRD).....	20
4.2.2 Charakterisierung der spindelförmigen Hämatit-Teilchen(α -Fe ₂ O ₃) mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	23
4.3 Umhüllung der spindelförmigen Hämatit-Teilchen (α -Fe ₂ O ₃) mit Siliziumdioxid (SiO ₂).....	28
4.3.1 Charakterisierung der umhüllten spindelförmigen Hämatit-Teilchen (α -Fe ₂ O ₃) mit Siliziumdioxid (SiO ₂) mittels Transmissionselektronenmikroskopie	29
4.4 Synthese von spindelförmigen Magnetit-Teilchen (Fe ₃ O ₄)	30
4.4.1 Charakterisierung der spindelförmigen Magnetit-Teilchen (Fe ₃ O ₄)	31
4.4.2 Kinetische Untersuchungen der Phasenumwandlung der spindelförmigen Hämatit-Teilchen(α -Fe ₂ O ₃) zu Magnetit (Fe ₃ O ₄)	32
4.4.3 Alternative Synthesen von spindelförmigen Magnetit-Suspensionen (Fe ₃ O ₄) .	38
4.5 Umhüllung spindelförmiger Magnetit-Teilchen (Fe ₃ O ₄) mit Siliziumdioxid (SiO ₂)...	42
5. Theoretische Grundlagen von Kleinwinkelstreuung und Photonenkorrelationsspektroskopie	44
5.1 Allgemeine Streutheorie.....	45
5.2 Dynamische Lichtstreuung.....	49

6. Statische und Dynamische Kleinwinkelstreuexperimente.....	53
6.1 Statische Kleinwinkelstreuexperimente	54
6.1.1 Asymptotisches Verhalten der Streufunktion	60
6.1.2 Orientierungsverteilungsfunktion der Teilchen	62
6.1.3 SAXS-Experimente	67
6.1.4 Ergebnisse und Diskussion.....	68
6.2 Dynamische Kleinwinkelstreuexperimente.....	74
6.2.1 Richtungsabhängige translatorische Diffusion mittels XPCS.....	74
6.2.1.1 XPCS-Experimente	81
6.2.1.2 Ergebnisse und Diskussion.....	81
6.2.2 Rotatorische Diffusion mittels depolarisierter PCS	86
6.2.2.1 PCS-Experimente	88
6.2.2.2 Ergebnisse und Diskussion.....	89
7. Zusammenfassung und Ausblick	95
7.1 Zusammenfassung	96
7.2 Ausblick	98
Literaturverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis.....	XII
Abkürzungsverzeichnis.....	XIII
Danksagung.....	XV
Erklärung.....	XVIII

Kapitel 1

Einleitung

Suspensionen kolloidaler Teilchen werden bereits seit mehr als einem Jahrhundert in der Grundlagenforschung und in der angewandten Forschung untersucht. Zahlreiche Systeme aus anorganischen Teilchen, Polymerteilchen und Kern-Schale-Teilchen sind beschrieben. Wegen dem begrenzten Zugang zu definierten, formanisotropen Teilchen etwa in Form von Zylindern oder Plättchen sind in der Literatur nahezu ausschließlich sphärische Teilchen beschrieben. Dahingegen sollten sich anisotrope Teilchen in der Gestalt von Nadeln, Zylindern oder Plättchen mit ausreichend hohem Volumenbruch zu flüssigkristallinen Phasen ordnen und somit ein Phasendiagramm mit einer im Vergleich zu kugelförmigen Teilchen erhöhten Komplexität zeigen [1]. Eines der bekanntesten Systeme von stäbchenförmigen Teilchen sind Tabak- oder Tomaten-Mosaik-Viren, die nematische-isotrope Phasenübergänge zeigen [2][3]. In den letzten Jahren wurden auch anorganische, formanisotrope Teilchen wie zum Beispiel Böhmit- $(\gamma\text{-AlO}(\text{OH}))$ -Stäbchen [4] oder Gibbsit- $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ -Plättchen [5][6] als kolloidale Modellsysteme für lyotrope Flüssigkristalle genutzt. Zusätzlich zu den interpartikulären anisotropen Wechselwirkungen, die zu einer Bildung von anisotropen Strukturen führen, können auch Wechselwirkungen einzelner, anisotroper Teilchen mit einem externen elektrischen oder magnetischen Feld zu Strukturen mit einer ausgeprägten Winkelkorrelation führen. Teilchen mit einem großen Halbachsenverhältnis können selbst bei geringen Differenzen der Komponenten der dielektrischen bzw. magnetischen Suszeptibilitätstensoren in externen Feldern ausgerichtet werden. Van der Beek et. al. richteten Gibbsit- $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ -Plättchen in einem magnetischen Feld mit einer Flussdichte von einigen Tesla aus [7].

Goethit- $(\alpha\text{-FeO}(\text{OH}))$ -Teilchen richten sich mit der langen Achse in einem magnetischen Feld mit einer Flussdichte von wenigen Millitesla parallel zur Feldrichtung aus und orientieren sich bei einigen hundert Millitesla senkrecht zu der anlegten Feldrichtung um [8][9][10][11]. Diese Teilchen mit einer Länge $L = 150 \text{ nm}$ und einer Breite $\sigma = 25 \text{ nm}$ liegen recht

polydispers mit einer relativen Polydispersität von $\Delta L/L = \Delta \sigma/\sigma = 0.4$ vor, zudem kann das Halbachsenverhältnis nicht variiert werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein definiertes kolloidales Modellsystem bestehend aus anisotropen Teilchen zu entwickeln. Suspensionen magnetischer Nanoteilchen sind interessante kolloidale Modellsysteme die es erlauben, den Einfluss externer Magnetfelder auf deren Struktur und Dynamik zu untersuchen. Die Verfügbarkeit von definierten, stäbchenförmigen Teilchen mit einstellbarem Halbachsenverhältnis erlaubt es, den Einfluss externer Felder auf Struktur und Dynamik als Funktion der strukturellen Anisotropie der Teilchen zu untersuchen. Neben Elektronenmikroskopie wird Synchrotron-Röntgenkleinwinkelstreuung zur Charakterisierung der Suspensionen genutzt. Insbesondere zweidimensionale Streubilder geben hierbei Aufschluss über die Winkelverteilungsfunktionen der Stäbchen als Funktion der magnetischen Flussdichte und der Orientierung eines externen Feldes relativ zum Streuvektor.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Diffusion von stäbchenförmigen Teilchen mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) und Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie (X-ray Photon Correlation Spectroscopy, XPCS). Infolge des anisotropen Streuvermögens der Teilchen ist mit dynamischer Lichtstreuung durch Polarisationsanalyse sowohl der translatorische als auch der rotatorische Diffusionskoeffizient zugänglich. Wenn die Teilchendimension mit der Wellenlänge der Sonde vergleichbar ist, zeigt sich laut Dhont [12] in der Winkelabhängigkeit der Kumulanten der depolarisierten Feldautokorrelationsfunktion eine Kopplung von rotatorischer und translatorischer Diffusion. Das Modellsystem der formanisotropen Teilchen soll genutzt werden, um diese Phänomene experimentell zu untersuchen.

Aufbau der Dissertation

In Kapitel zwei erfolgt eine Einführung über die in der Literatur bekannten Synthesen von formanisotropen Teilchen, die als Grundlage für die Auswahl und Entwicklung eines geeigneten kolloidalen Modellssystems dient.

Im Anschluss werden im Kapitel drei die Charakterisierungsmethoden und die Apparaturen beschrieben, die in dieser Arbeit verwendet werden.

In Kapitel vier wird die Entwicklung und Präparation eines kolloidalen Modellssystems bestehend aus anisotropen Teilchen beschrieben.

Kapitel fünf befasst sich mit den theoretischen Grundlagen statischer und dynamischer Röntgenkleinwinkelstreuung.

Kapitel sechs schließlich beschreibt die Ergebnisse der statischen und dynamischen Streuexperimente: mittels statischer Kleinwinkelstreuung wurden Topologie und Orientierung der Teilchen im externen Feld untersucht, während es mit Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie erstmals gelang, richtungsabhängige Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

Mit depolarisierter Lichtstreuung wurde die Rotationsdiffusion in hochverdünnten Suspensionen untersucht. Hier gelang es, die bei anisotropen Teilchen zu erwartende Kopplung zwischen rotatorischer und translatorischer Diffusion nachzuweisen.

Den Abschluss dieser Arbeit bilden eine Zusammenfassung sowie ein Ausblick.

Kapitel 2

Formanisotrope Teilchen

Die Kontrolle der Teilchengröße, Teilchenform und der kristallinen Struktur ist eine besondere Herausforderung bei der Herstellung von Nanoteilchen. Für die Synthese formanisotroper Teilchen existiert keine allgemein anwendbare Strategie, vielmehr werden materialspezifische Eigenschaften ausgenutzt, um ein anisotropes Wachstum der Teilchen zu erreichen. Die Nanoteilchen liegen auf einer Längenskala, die sich von einigen Nanometern bis hin zu einigen hundert Nanometern erstreckt.

2.1 Stand der Forschung bei der Präparation von formanisotropen Teilchen

Mit besonderem Interesse wurde nach stäbchenförmigen Teilchen gesucht, da diese sich nach theoretischen Voraussagen [7] bei ausreichend hohem Volumenbruch zu Flüssigkristallphasen ordnen und somit ein Phasendiagramm mit einer erweiterten Komplexität zeigen. So finden sich in der Literatur für einige wenige Verbindungen und Elemente Synthesen von formanisotropen Teilchen.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Beispiele zur Synthese von anisotropen Teilchen aus der Literatur.

Verbindung, Element	Form, Gestalt	Literaturstellen
ZnO	stäbchenförmig	[13][14][15][16]
α-Fe₂O₃	stäbchenförmig	[17]
γ-Fe₂O₃	stäbchenförmig	[18]
β-FeOOH	stäbchenförmig	[19]
CdSe	stäbchenförmig	[20]
Co	stäbchenförmig	[21]
Au	stäbchenförmig	[22]
Ag	stäbchenförmig	[23]
TiO₂	stäbchenförmig	[24][25]
Cu	stäbchenförmig	[26]
CuS	stäbchenförmig	[27]
SnO	stäbchenförmig	[28]
carbon nanotubes	röhrenförmig	[29]

Nachfolgend werden zwei ausgewählte, in der Literatur bekannte Routen zur Präparation formanisotroper Teilchen, die als mögliche Modellsysteme in Betracht kommen, vorgestellt. Als Kriterien für die Auswahl dienten primär die Möglichkeit zur gezielten Einstellung des Halbachsenverhältnisses mit einer geringen Polydispersität und sekundär die Möglichkeit mittels externer Felder einen Einfluss auf die Struktur und Dynamik der formanisotropen Teilchen zu bewirken.

2.1.1 Präparation von formanisotropen Zinkoxidteilchen

Für die Präparation von formanisotropen Zinkoxidteilchen sind in der Literatur eine Vielzahl von zum Teil geringfügig modifizierten Synthesen bekannt [13][14][15][16].

Pacholski et. al. [13] beschreiben, dass die „orientierte Anlagerung“ („oriented attachment“) von bereits einzeln gebildeten quasisphärischen Zinkoxidteilchen (ZnO) der Hauptreaktionsweg zur Herstellung von einkristallinen, stäbchenförmigen Zinkoxidteilchen (ZnO) ist. Der Grund und somit der eigentliche Mechanismus für diese bevorzugte Wachstumsrichtung ist nicht bekannt und laut Pacholski et. al [13] nicht aufgeklärt.

2.1.2 Präparation von formanisotropen Hämatit-Teilchen

Zhang und Matijević [17] beschreiben eine Synthese von Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit einem variierbaren Halbachsenverhältnis und einer geringen Polydispersität. Wässrige Eisensalzlösungen werden mit verschiedenen Gehalten an Natriumdihydrogenphosphat (NaH_2PO_4) mehrere Stunden bis Tage erhitzt. Diese hydrothermale Alterung bildet ausgehend von amorphen hydratisierten Phasen wohlgeordnete Nanokristall-Überstrukturen [30].

Ocaña et. al. [31] entwickelten die Synthese von Zhang und Matijević [17] dahingehend weiter, dass durch Zugabe von Harnstoff ($\text{CO}(\text{HN}_2)_2$) in die Reaktionsmischung das bisherige maximal zugängliche Halbachsenverhältnis $\nu = 5$ bis auf $\nu \approx 10$ erhöht werden konnte.

Matijević et. al. entwickelten im Laufe der letzten drei Jahrzehnte auf der Basis der spindelförmigen Hämatit-Teilchen diverse Modifikationen. Als ein Beispiel sei hier die Umhüllung der Hämatit-Teilchen mit einer Silicahülle und daran anschließender Reduktion des Hämatit-Kerns zu Eisen genannt [32].

Sugimoto et. al. [33] beschreiben die Präparation mittels ihrer entwickelten Gel-Sol-Methode von pseudokubischen und plättchenförmigen Hämatit-Teilchen durch Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH) in wässrigen Eisensalzlösungen und dem daran anschließenden mehrtägigen Erhitzen unter Rückfluss. Werden zu dieser Reaktionsmischung Sulfationen (SO_4^{2-}) in Form eines Sulfatsalzes hinzugeben, so erhält man nach mehreren Stunden des Erhitzens unter Rückfluss „erdnussförmige“ Hämatit-Teilchen [34].

Kapitel 3

Instrumenteller Teil

Zur Phasenanalyse und topologischen Charakterisierung der hergestellten formanisotropen Teilchen wurden Röntgendiffraktometrie (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet. Neben diesen beiden Standardverfahren wurde Synchrotron-Röntgenkleinwinkelstreuung zur Charakterisierung der Suspensionen genutzt.

Für eine ausgewählte Messreihe von stäbchenförmigen Hämatit-Teilchen wurden zur weiteren Charakterisierung Magnetisierungsmessungen mittels eines Vibrating Sample Magnetometer (VSM) durchgeführt.

In diesem Kapitel werden die zur Charakterisierung eingesetzten Instrumente, der Aufbau des Kleinwinkelstreuungsexperimentes sowie der Aufbau der für die Bestimmung der Struktur und Dynamik von stäbchenförmigen Teilchen mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) genutzten Apparatur beschrieben.

3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Phasenanalyse der synthetisierten formanisotropen Nanoteilchen wurde die Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Diese Untersuchungen wurden mit einem SIEMENS D5000-Pulverdiffraktometer (siehe Abbildung 3.1) in Θ - 2Θ - Geometrie durchgeführt (Kupferanode (R), 35 kV, 26 mA).

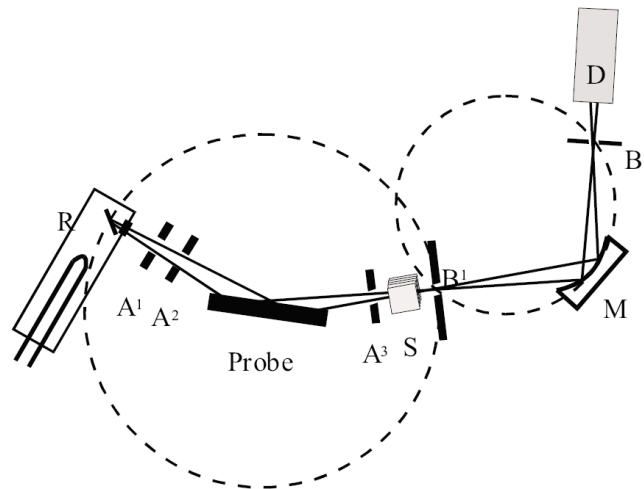


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Pulverdiffraktometers (Bragg-Brentano Geometrie).

Auf der Primärseite befinden sich zwei Aperturblenden (A₁ und A₂) mit einer Schlitzbreite von 1 mm. Direkt hinter der Probe ist eine Streustrahlblende (A₃) mit einer Breite von 1 mm und als Kollimator eine Soller-Blende (S) montiert (Verringerung der horizontalen Divergenz). Als Sekundärmonochromator wird ein gebogener Graphitmonochromator (M) verwendet (Monochromatorblende B₁: 0.6 mm). Durch Erfüllung der Bragg-Bedingung wird nur die CuK _{α 1/ α 2}-Strahlung in den Szintillationsdetektor (D) fokussiert. Die Auflösung wird durch die Detektorblende B₂ (0.05 mm) bestimmt. Die Winkelauflösung des Goniometers beträgt 0.001°.

Zur Aufnahme der Reduktionskinetik von Hämatit (α -Fe₂O₃) zu Magnetit (Fe₃O₄) wurde eine Hochtemperaturkamera der Firma Anton Paar, HTK 1200, eingesetzt, die auf das ebenfalls verwendete D5000- Pulverdiffraktometer der Firma SIEMENS aufgesetzt werden kann (Kupferanode (R), 35 kV, 26 mA). Mit der Hochtemperaturkamera ist es möglich, die Reduktion der Probe bei unterschiedlichen Temperaturen unter Wasserstoffatmosphäre zu untersuchen.

3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die in dieser Arbeit gezeigten TEM-Aufnahmen wurden von Frau Kuhn in der Technischen Physik der Universität des Saarlandes (Lehrstuhl Prof. Dr. R. Birringer) am Mikroskop Jeol-JEM-2010 aufgenommen.

Die Suspensionen wurden auf ein mit Graphit beschichtetes Kupfernetz mit einem Durchmesser von 3 mm aufgebracht. Zur leichteren Handhabung der Proben werden diese in einem möglichst leichtflüchtigen Lösemittel dispergiert, um nach raschem Verdampfen des Dispersionsmediums gut auf dem Kupfernetz haften. Dazu wurden die Proben in Ethanol oder Ethanol/Wasser dispergiert.

Die H-TEM-Aufnahmen (High-Resolution-Transmissionselectronmicroscopie) wurden von Frau Kuhn am Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM), Saarbrücken, am Jeol-JSM-6400F aufgenommen.

3.3 Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Die in dieser Arbeit gezeigten Magnetisierungsmessungen wurden von Herrn Dr. Müller am Institut für Photonische Technologien (IPHT) in Jena an einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM) angefertigt.

Ein Vibrating Sample Magnetometer (VSM) nutzt die in einem Spulensystem von einer schwingenden Probe hervorgerufene Induktionsspannung zur Signaldetektion. Die Probe wird durch ein von außen angelegtes magnetisches Feld magnetisiert. In Folge der schwingenden Probe verändert sich der magnetische Fluss und übt somit einen Einfluss auf das Messsignal aus. Durch ein Niederfrequenz-Schwingsystem, vergleichbar mit einer Lautsprechermembran, wird die Probe in vertikale Schwingungen versetzt. Der durch das Schwingen der Probe zeitlich veränderte magnetische Fluss induziert in den so genannten Aufnehmerspulen ein Wechsellspannungssignal mit der Frequenz der Probenschwingung. Das erhaltene Signal wird mit einem Referenzsignal in Amplitude und Phase verglichen. Mittels einer Hall-Sonde wird gleichzeitig das angelegte externe Magnetfeld H detektiert.

3.4 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelmessungen (SAXS) wurden an der High-Brilliance-Beamline ID02 an der Europäischen Synchrotron Strahlungsquelle der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Die ESRF gehört mit einer Energie von 6 GeV und einem maximalen Strom von 200 mA zu den weltweit brillantesten Synchrotronstrahlungsquellen.

Die Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Weg der erzeugten Photonen ab dem Synchrotron-Speicherring bis vor der eigentlichen Anwendung im Experiment.

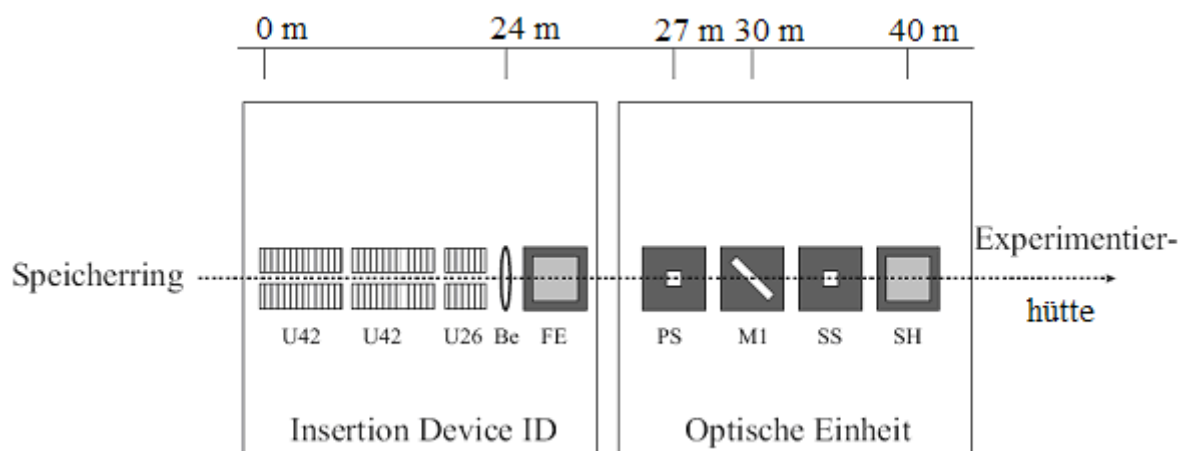


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Insertion Device: Der Weg der Photonen von ihrer Erzeugung bis zum eigentlichen Experiment an der Beamline ID02 am ESRF.

Röntgenstrahlung wird durch Ablenkung hochrelativistischer Elektronen an einer periodischen Anordnung von Permanentmagneten (Undulator U) erzeugt. Dadurch erhält man einen kaum divergenten Röntgenstrahl mit charakteristischen Intensitätsmaxima bei Energien, die von der Feldstärke des angelegten Feldes und der Energie der Elektronen beeinflusst werden. Der so erzeugte konische Photonenstrahl wird durch eine Reihe von Beryllium-Linsen (Be) fokussiert. Dieser trifft dann anschließend auf einen Photonen-Absorber (Front End, FE), der als Strahlverschluss fungiert.

Der im Undulator erzeugte Röntgenstrahl wird in einer dem eigentlichen Experiment vorgelagerten Röntgenoptik kollimiert (Primary Slit, PS), anschließend mittels eines Si(111)-Monochromators mit einer relativen Bandbreite von $\Delta\lambda/\lambda = 2 \times 10^{-4}$ monochromatisiert.

Im weiteren Verlauf wird der Photonenstrahl nochmals durch eine weitere Blende (Secondary Slit, SS) kollimiert, bevor er über ein Shutter (SH) gesteuert in die Experimentierhütte

gelangt. In der Experimentierhütte befindet sich die Probenumgebung und das 10 m lange Detektorrohr.

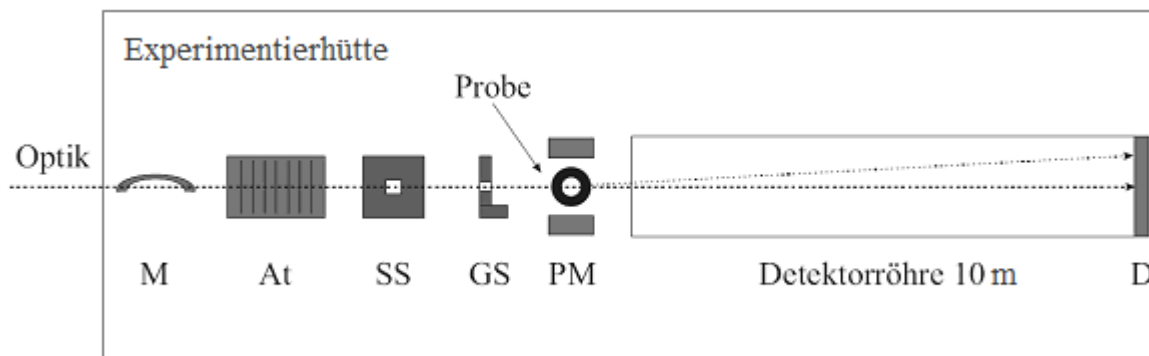


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Aufbaus der SAXS-Apparatur der Beamline ID02 am ESRF.

Der doppelt fokussierende (toroidale) und mit Rhodium beschichtete Spiegel (M) kann aufgrund seiner Bauform nur für Wellenlängen $\lambda > 0.73 \text{ \AA}$ genutzt werden. Der Primärstrahl kann beliebig abgeschwächt (At) werden, bevor er an einer weiteren Blende (SS) kollimiert wird. Bevor der hochkollimierte, monochromatische Strahl auf die Probe trifft, wird noch vorhandene parasitäre Strahlung mittels einer weiteren Blende (guard slit, GS) abgefangen.

Die Probe selbst befindet sich in einer Quarzglaskapillare von 1 mm Durchmesser zwischen zwei Permanentmagnetblöcken (PM). Die einwirkende Magnetfeldstärke auf die Probe lässt sich durch den Abstand der Permanentmagnetblöcke variieren. Als Detektor (D) wurde eine zweidimensionale CCD-Kamera mit einer Auflösung von 2048×2048 Pixel und einer Pixelgröße von etwa $80 \times 80 \text{ }\mu\text{m}^2$ verwendet. Der Detektor kann in variablem Abstand zwischen 2 m und 10 m zur Probe positioniert werden.

3.5 Röntgen-Photonenkorrelationsspektroskopie (XPCS)

Die dynamischen Streuexperimente mit Röntgenstrahlung (XPCS) wurden an der Beamline ID10A der Europäischen Synchrotron Strahlungsquelle (ESRF) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Die TROIKA-Beamline ID10 stellt 3 Messplätze zur Verfügung, die gemeinsam die von drei Undulatoren erzeugte Röntgenstrahlung nutzen. Mit einem Ablenkkrystall wird zunächst ein Bruchteil der Röntgenstrahlung dem Messplatz ID10B mit einem für Röntgenreflektometrie optimierten Diffraktometer zugeführt. Die Messplätze ID10DA und ID10C sind für Röntgenstreuexperimente mit kohärenter Röntgenstrahlung

optimiert. Die Kohärenz wird hierbei durch die Kombination aus Monochromatisierung und Kollimation der partiell kohärenten Undulatorstrahlung erreicht. Die Monochromatisierung erfolgt durch Bragg-Reflexion an einem Monochromatorkristall in Kombination mit einem Röntgenspiegel, der höhere Harmonische des Undulatorspektrums eliminiert: da stets gleichzeitig die Bragg-Bedingung für Wellenlängen λ/n für alle ganzen Zahlen n erfüllt ist, werden durch Verwendung eines Röntgenspiegels Photonen höherer Energie durch Überschreitung des Grenzwinkels für Totalreflexion eliminiert. Nach Eliminierung der Beiträge mit λ/n mit $n > 2$ ist der resultierende Strahl monochromatisch.

In Abbildung 3.4 ist der schematische Aufbau der TROIKA Beamline ID 10 dargestellt.

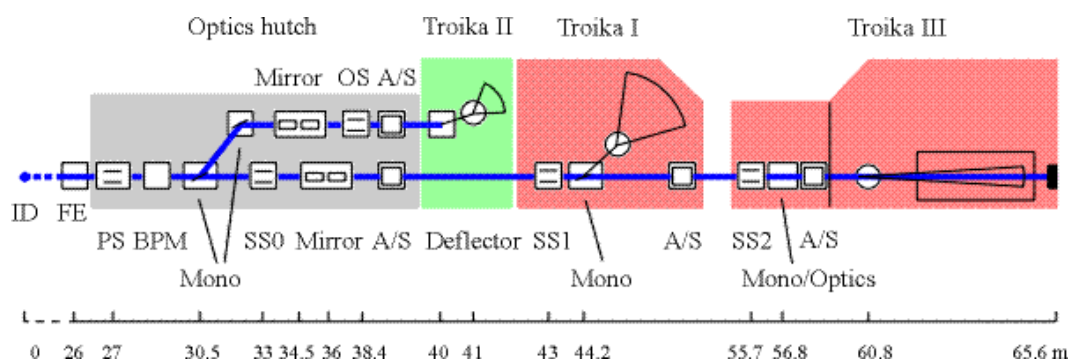


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Aufbaus der TROIKA Beamline ID10 am ESRF.[35]

Unmittelbar nach den Undulatoren wird der Röntgenstrahl mittels Beryllium-Linsen auf die Position der Kollimationsblende vor der Probe fokussiert. Um eine genügend transversale Kohärenzlänge zu erreichen, muss der Strahldurchmesser auf typischerweise $10 \times 10 \mu\text{m}^2 - 20 \times 20 \mu\text{m}^2$ begrenzt werden. Bei einem Detektorabstand von 2.2 m erreicht man mit einer Apperturblende von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ vor der als Detektor genutzten Avalanche-Photodiode einen Kontrast in der Größenordnung von 15 % in der Intensitätsautokorrelationsfunktion. Das Signal der APD sowie eines Monitorzählrohrs werden mittels eines Digital-Multi-Tau-Korrelators (FLEX, 8 ns minimale Abtastzeit) korreliert. Die Korrelationsfunktion des Monitorsignals zeigt bei kurzen Zeiten die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung, die durch Elektronenpakete erzeugt wird, die mit nahezu Lichtgeschwindigkeit den Undulator passieren. Die Autokorrelationsfunktion des Streusignals wurde durch diejenige des Monitors dividiert, um von der Zeitstruktur der Quelle resultierende Artefakte weitgehend zu eliminieren. Die so korrigierten Daten konnten für Zeiten $t > 10^{-4}$ s ausgewertet werden.

Durch die extrem geringe Größe des Primärstrahls bedingt sind XPCS-Experimente sehr aufwendig: der kohärente Fluss am Probenort ist sehr gering und schon geringe Schwankungen der Strahlage machen eine Neujustage des Experimentes erforderlich.

3.6 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Die dynamischen Streuexperimente mit sichtbarem Licht (DLS) wurden an einer Lichtstreuapparat mit Goniometer durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

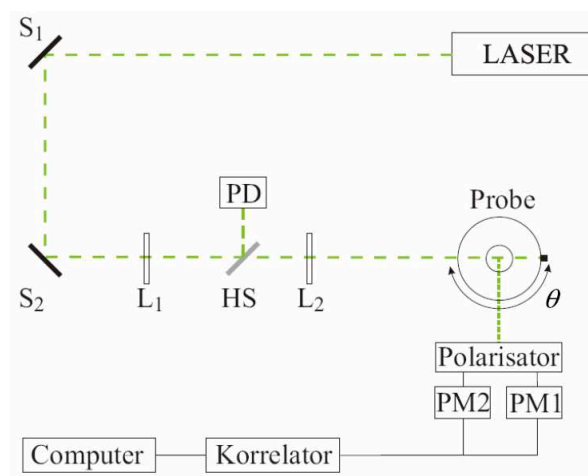


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Lichtstreuapparat.

Als monochromatische, kohärente Lichtquelle dient ein frequenzverdoppelter Nd YAG-Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) mit einem vertikal polarisierten Strahl. Die Leistung des Lasers ist zwischen 0.01 mW und 5 W einstellbar. Der austretende Laserstrahl wird über ein System von mehreren Spiegeln (S) und Linsen (L) auf die Probe geleitet. Ein Teil des Primärstrahls wird zuvor durch einen halbdurchlässigen Spiegel (HS) auf eine Photodiode (PD) gelenkt, um die Primärlichtintensität zu detektieren.

Die Probe befindet sich in einer Kieselglasküvette. Um unerwünschte Reflexion an der Küvettenwand zu vermeiden, steht diese in einem racemischen Gemisch aus *cis*- und *trans*-Decalin, das nahezu den Brechungsindex von Kieselglas aufweist. Zudem dient das Gemisch als Temperierbad.

Die Detektion des gestreuten Lichtes erfolgt über zwei Photomultiplier (PM1 und PM2). Diese können durch ein schrittmotorgesteuertes Goniometersystem (ALV 125) zur Detektion zwischen einem Winkel θ von 15° bis 155° bewegt werden. Vor den beiden Photomultipliern

kann bei Bedarf ein Polarisator eingebaut werden. Dadurch sind Lichtstreuexperimente mit Polarisationsanalyse möglich.

Um den Untergrund zu minimieren, werden mittels Kreuzkorrelation nur Signale gezählt, die gleichzeitig von beiden Detektoren erfasst werden. Das eingehende Signal wird einem Multitau-Korrelator (ALV-5000E) zugeführt, der die Streulichtintensität zeitabhängig korreliert und zur Auswertung an einen Computer weiterleitet.

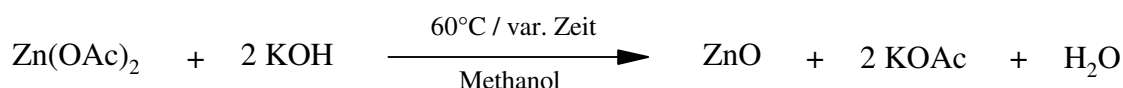
Kapitel 4

Präparation eines kolloidalen Modellsystems formanisotroper Nano-Teilchen

Suspensionen formanisotroper Nano-Teilchen sind interessante kolloidale Modellsysteme zur Untersuchung von Struktur und Dynamik. Die Komplexität von Systemen, bestehend aus stäbchenförmigen Teilchen mit einstellbarem Halbachsenverhältnis, ist gegenüber sphärischen Teilchen erhöht, insbesondere wenn die relative Orientierung der Teilchen zur Richtung eines externen Magnetfeldes als zusätzlicher Parameter berücksichtigt werden muss. In diesem Kapitel wird die Präparation eines kolloidalen Modellsystems formanisotroper Nano-Teilchen beschrieben.

4.1 Synthese von stäbchenförmigen Zinkoxidteilchen (ZnO)

Zinkoxid besitzt keine magnetischen Eigenschaften, aufgrund derer eine Ausrichtung in einem externen Magnetfeld möglich ist, jedoch ist auch die Dynamik statistisch orientierter, anisotroper Teilchen von wissenschaftlichem Interesse. Aufgrund des in den vergangenen Jahren vielfach beschriebenen Zugangs zu formanisotropen Zinkoxidteilchen (ZnO), wird hier zunächst die Präparation formanisotroper ZnO-Teilchen beschrieben. Oberflächenmodifizierte ZnO-Teilchen können in wässrigen Medien langzeitstabile Suspensionen bilden. Die Herstellung der ersten formanisotropen Zinkoxidteilchen (ZnO) erfolgte nach der Synthese von Pacholski et. al. [13] aus Zinkacetat-Dihydrat in Alkohol unter basischen Bedingungen.



77.63 g (0.35 mol) Zinkacetatdihydrat ($\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und 3.89 g (0.07 mol) Kaliumhydroxid (KOH) wurden in 345 ml Methanol bei einer Temperatur von 60°C gelöst. Die geringe Zugabe von Kaliumhydroxid dient zum vollständigen Lösen des Zinksalzes im Lösungsmittel Methanol. Zu dieser Zinksalzlösung wurde unter starkem Rühren eine Lösung bestehend aus 35.05 g (0.62 mol) Kaliumhydroxid (KOH) in 155 ml Methanol gegeben. Je länger erhitzt wird, desto größer ist in der Regel die Ausdehnung der Teilchen entlang der *c*-Achse. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Zinkoxidstäbchen durch Zentrifugieren von dem entstandenen Nebenprodukt Kaliumacetat separiert, das sich gelöst im Überstand befindet. Zum Aufreinigen wurde diese Prozedur mehrmals wiederholt. Abschließend wurden die stäbchenförmigen Zinkoxidteilchen (ZnO) in Methanol redispersiert.

4.1.1 Ergebnisse und Diskussion

Die röntgenografischen Phasenanalysen zeigen, dass es sich bei den präparierten Teilchen um phasenreines Zinkoxid (ZnO) handelt.

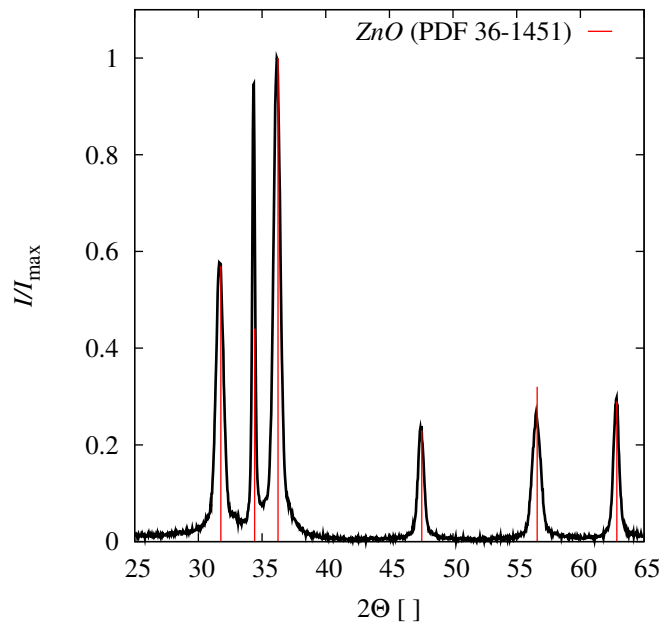


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramm von stäbchenförmigen Zinkoxid-Teilchen. Der (002)-Reflex bei 34.442° , der von Netzebenen senkrecht zur Stäbchenachse resultiert, ist infolge der größeren Säulenlänge deutlich schmaler als der (100)-Reflex bei 31.770° . Dieser resultiert von Netzebenen parallel zur Stäbchenachse, was zu geringeren Säulenlängen führt und damit zu einer Verbreiterung. Eine Bestimmung der Länge der Stäbchen mittels der Scherrer-Analyse ist auf Grund der Polydispersität in der Längsrichtung nicht aussagekräftig. Für den, aus den TEM-Aufnahmen erkennbaren recht monodispersen Durchmesser ergibt die Scherrer-Analyse einen Wert von 15 nm.

Zur Ermittlung der Gestalt und Größe der hergestellten Zinkoxid-Teilchen (ZnO) wurden TEM-Aufnahmen angefertigt.

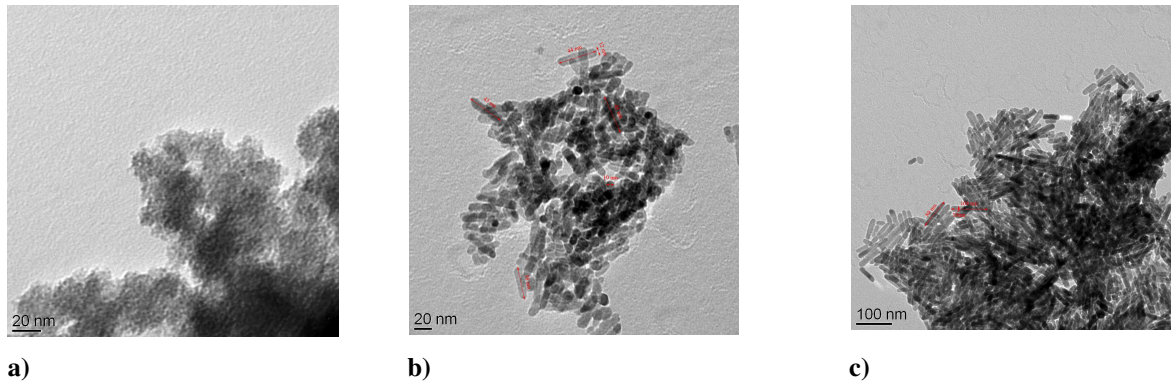
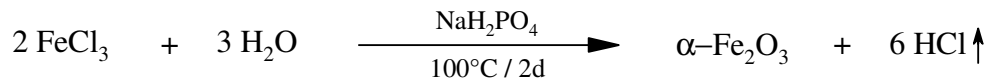


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahmen von stäbchenförmigen Zinkoxidteilchen (ZnO) nach **a)** 2 **b)** 5 und **c)** 68 Stunden Rühren bei 60°C. Deutlich ist zu erkennen, dass die Reaktionszeit einen Einfluss auf das Längenwachstum der Zinkoxidteilchen (ZnO) hat. Nach zwei Stunden erhält man gemäß Pacholski et. al. [13] quasisphärische Zinkoxidteilchen (ZnO), die sich mit fortschreitender Reaktionszeit zu stäbchenförmigen Zinkoxidteilchen (ZnO) organisieren. Eine ausgeprägte Polydispersität der Zinkoxidteilchen ist nach erfolgter Anlagerung zu erkennen.

Weitere Versuche, die Synthese mit unterschiedlichen Zinksalzen (z.B. Zinknitrat, Zinksulfat) zu optimieren, da möglicherweise Anionen einen Einfluss auf die orientierte Anlagerung haben könnten, führten nicht zu der gewünschten Monodispersität. In der Literatur ist keine alternative Präparationsroute beschrieben, die zu definierten Teilchen führt. Aufgrund der ausgeprägten Polydispersität der synthetisierten formanisotropen Zinkoxidteilchen (ZnO), vor allem in der Länge und der fehlenden Möglichkeit mit einem externen Feld zu interagieren, wurde Zinkoxid nicht weiter in Betracht für ein Modellsystem gezogen.

4.2 Synthese spindelförmiger Hämatit-Teilchen (α -Fe₂O₃)

Alle Proben von spindelförmigen Hämatit-Teilchen (α -Fe₂O₃) wurden nach der Methode von Matijević et. al. [36] hergestellt.



Wässrige Eisen(III)chlorid-Lösungen mit $c(\text{FeCl}_3) = 0.020 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ mit unterschiedlichen Konzentrationen an Natriumdihydrogenphosphat von $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0$ bis $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ werden auf 100°C unter Rückfluss für 48 h erhitzt.

Nach diesem „Altern“ werden die Dispersionen auf Raumtemperatur abgekühlt und mehrmals zentrifugiert und jeweils mit dest. Wasser gewaschen.

Die strukturelle Anisotropie, quantifiziert durch die Halbachsenverhältnisse v , lässt sich durch die Konzentration von Natriumdihydrogenphosphat (NaH_2PO_4) variieren.

Die trigonale Struktur des kristallinen Hämatits in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ gehört zu der hexagonalen-skalenohedralen Kristallklasse mit der Punktsymmetrie $(\bar{3}_m)$ [37].

Das anisotrope Wachstum der Hämatit-Teilchen begründen Muramatsu et. al. [38] und Itoh et. al. [39] mittels einer regiospezifischen Adsorption der Phosphationen an Flächen parallel zur c -Achse des hexagonalen Kristallsystems: der O—O-Abstand von 2.50 \AA entspricht eher dem Fe—Fe-Abstand von 2.29 \AA in Flächen parallel zur triagonalen Achse als dem Eisenabstand von 2.91 \AA in Flächen senkrecht zur triagonalen Achse. Diese regiospezifische Adsorption von Phosphationen an der Fläche parallel zu der hexagonalen Achse verhindert ein Wachstum senkrecht zu dieser bedeckten Fläche. Deshalb erfolgt das Wachstum bevorzugt in Richtung der nicht blockierten rhomboedrischen Achse. Mit diesem Mechanismus lässt sich der Anstieg des Halbachsenverhältnisses in Abhängigkeit der Konzentration der regioselektiven, oberflächenaktiven Dihydrogenphosphationen plausibel erklären.

4.2.1 Charakterisierung der spindelförmigen Hämatit-Teilchen (α -Fe₂O₃) mittels Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die röntgenografischen Phasenanalysen ergeben, dass es sich bei den wie in Kapitel 4.1 beschrieben hergestellten Teilchen um phasenreines Hämatit (α -Fe₂O₃) handelt (siehe Abbildung 4.3).

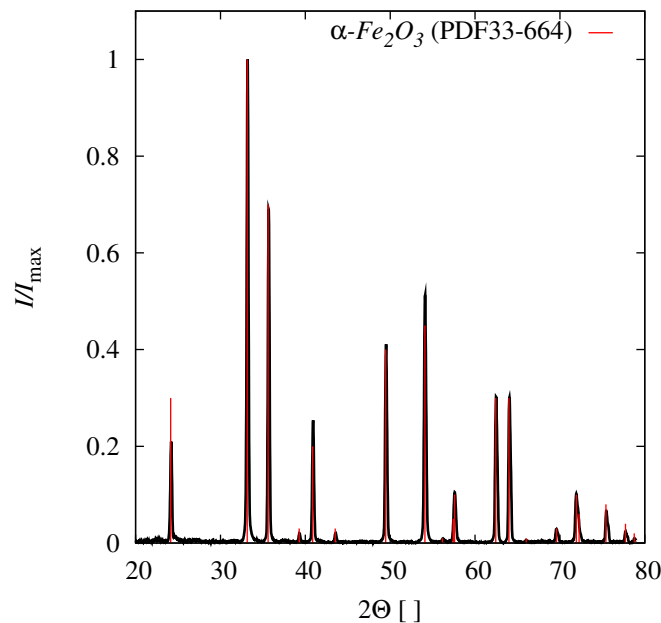


Abbildung 4.3: Typisches Röntgendiffraktogramm einer Hämatitprobe. Aufgrund der Teilchengröße mit den Dimensionen von etwa 145 nm für den Durchmesser und ca. 150 nm für die Länge kann keine signifikante Reflexverbreiterung beobachtet werden.

Im Vergleich der Röntgendiffraktogramme aus Abbildung 4.5 von Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichem Halbachsenverhältnis ν untereinander ist festzustellen, dass wegen einer Präpariertextur eine Verschiebung des Intensitätsmaximums von (104) Reflex bei $2\Theta = 33.153^\circ$ zum (110) Reflex bei $2\Theta = 35.612^\circ$ mit ansteigendem Halbachsenverhältnis ν zu beobachten ist. Vor dem Einstreichen der pulverförmigen Proben wurden diese in einem Achatmörser sorgfältig verrieben. Das Einstreichen der jeweiligen Probe in den Probenhalter bedingt eine Ausrichtung der langen Achse der spindelförmigen Hämatit-Teilchen parallel zur Grundfläche des Probenhalters. Diese Ausrichtung der Hämatit-Teilchen bewirkt bei einem Ansteigen des Halbachsenverhältnisses ν , aufgrund der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}c$ des kristallinen Hämatits, eine Intensitätszunahme des (110) Reflex bei $2\Theta = 35.612^\circ$. Die Netzebene mit dem Millerschen Indizes (110) liegt parallel zur Längsachse c der Elementarzelle der kristallinen Hämatit-Teilchen. Folglich nimmt mit dem Anstieg der

Dimension der langen Achse der Hämatit-Teilchen und zugleich einer Ausrichtung (Textur) der Hämatit-Teilchen die Intensität des (110) Reflex bei $2\Theta = 35.612^\circ$ zu.

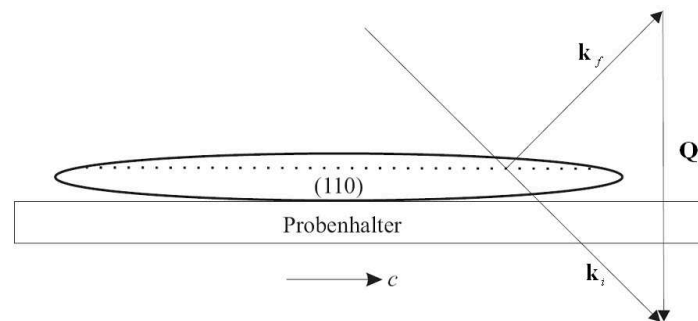


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Präparationstextur der spindelförmigen Hämatit-Teilchen. Aufgrund der Reflexion des Primärstrahles an der (110) Netzebene, die parallel zur Längsachse des Hämatit-Teilchens verläuft, ist der Streuvektor Q senkrecht zur Längsachse orientiert. Bei Zunahme des Halbachsenverhältnisses ν nimmt somit auch die Intensität des (110) Reflex bei $2\Theta = 35.612^\circ$ zu.

Zur besseren Erkennbarkeit der Verschiebung des Intensitätsmaximums vom (104) Reflex bei $2\Theta = 33.153^\circ$ zum (110) Reflex bei $2\Theta = 35.612^\circ$ sind alle Röntgendiffraktogramme in Abbildung 4.5 auf den stärksten Reflex (104) einer Hämatit-Probe mit einem Halbachsenverhältnis ν von 1 normiert. Deutlich ist eine Zunahme der Intensität des (110) Reflex bei $2\Theta = 35.612^\circ$ mit ansteigendem Halbachsenverhältnis ν zu erkennen.

Aufgrund der Teilchengröße mit den Dimensionen zwischen etwa 90 nm bis 150 nm für den Durchmesser und zwischen ca. 150 nm und 480 nm für die Länge kann keine signifikante Reflexverbreiterung beobachtet werden.

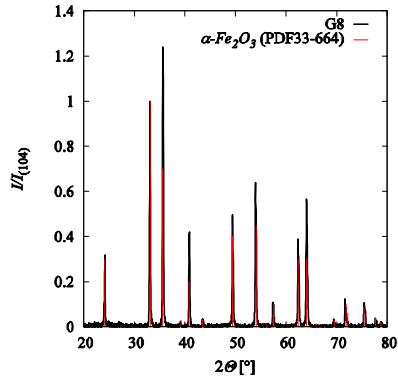
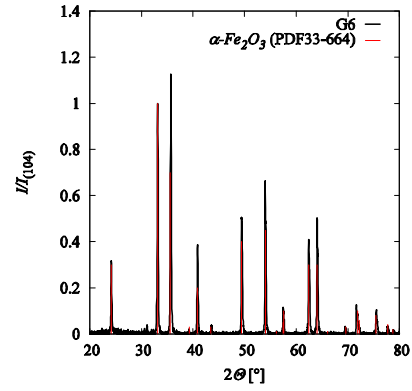
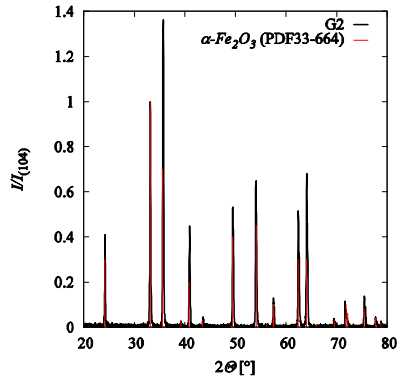
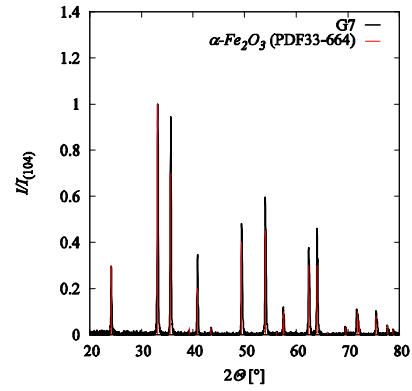
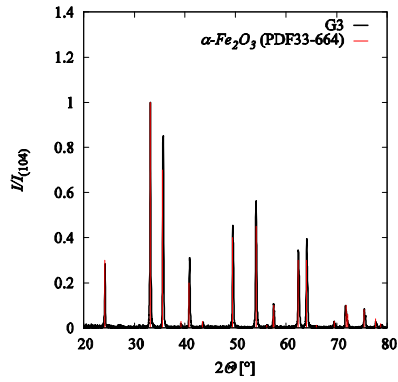
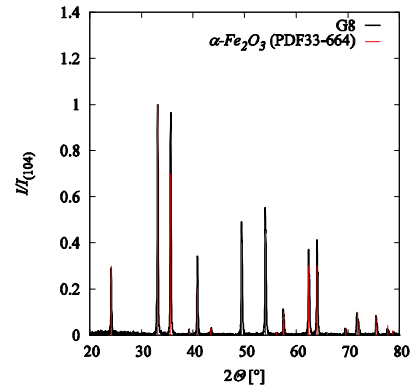
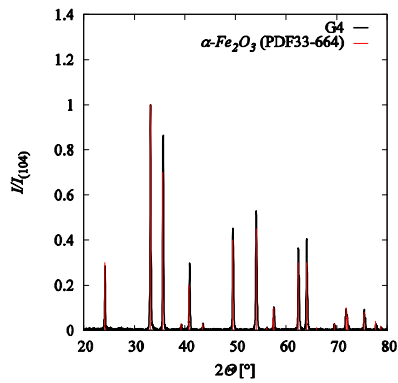
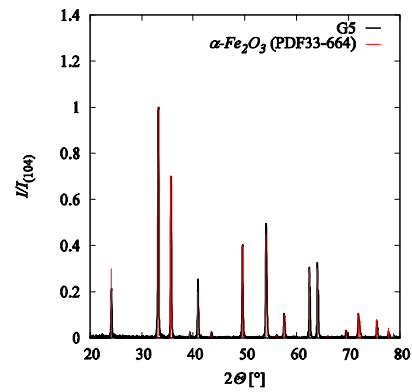
a) Probe G1, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 5.18 \pm 0.92$ b) Probe G6, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 3.95 \pm 0.50$ c) Probe G2, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 3.05 \pm 0.61$ d) Probe G7, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 2.60 \pm 0.38$ e) Probe G3, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 2.43 \pm 0.30$ f) Probe G8, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 2.09 \pm 0.27$ g) Probe G4, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 1.31 \pm 0.18$ h) Probe G5, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 1.03 \pm 0.14$

Abbildung 4.5: Auf den (104) Reflex bei $2\theta = 33.153^\circ$ normierte Röntgendiffraktogramme von Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichem Halbachsenverhältnis ν .

4.2.2 Charakterisierung der spindelförmigen Hämatit-Teilchen(α -Fe₂O₃) mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Ermittlung der Form und Gestalt der hergestellten Hämatit-Teilchen (α -Fe₂O₃) wurden TEM-Aufnahmen angefertigt und ausgewertet.

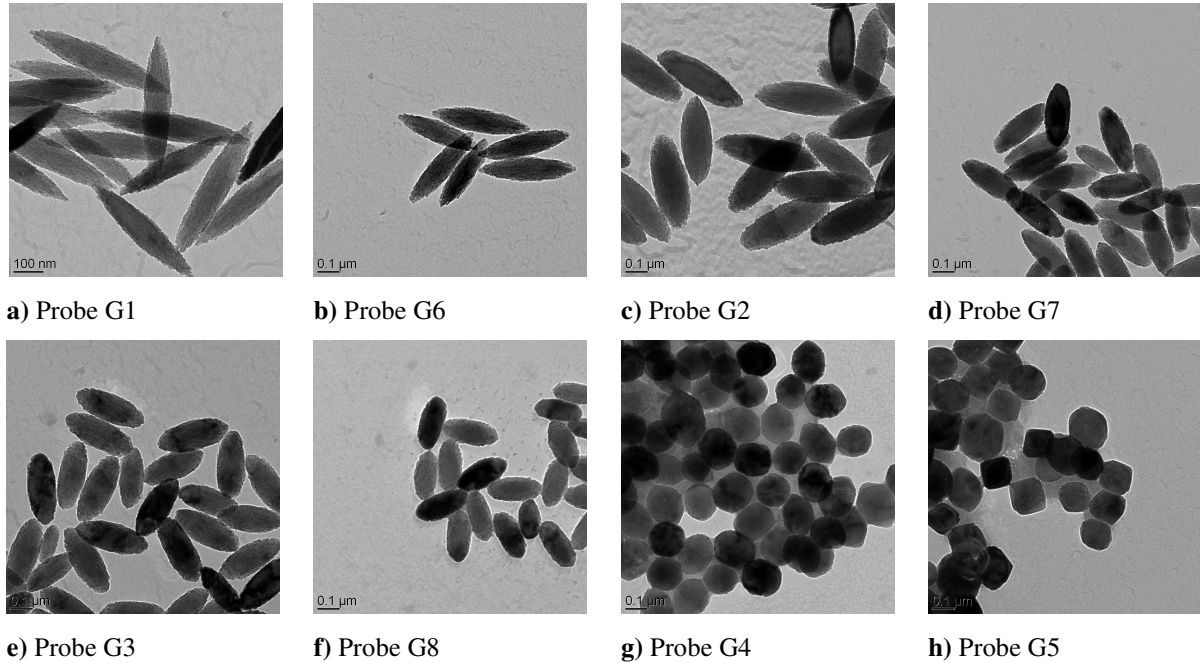


Abbildung 4.6: TEM-Aufnahmen der hergestellten Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichem Halbachsenverhältnis ν .

Für die Bestimmung der Teilchenlänge L und der Teilchenbreite σ wurden jeweils ca. 100 Teilchen aus verschiedenen TEM-Aufnahmen einer Probe manuell mit einem Grafikprogramm vermessen. Aus diesen Daten wurde für jede Probe ein Histogramm der Teilchenlänge L sowie der Teilchenbreite σ erstellt. Die *Lognormal-Verteilung* ist eine normierte Verteilungsfunktion mit dem Definitionsbereich der Menge der positiven realen Zahlen. Daher ist diese Verteilungsfunktion zur Beschreibung der Längerverteilung und der Durchmessererverteilung am Äquator der Teilchen geeignet. Die durch Auszählen gewonnenen Histogramme wurden mit dieser Funktion angepasst.

Mit Hilfe der *Lognormal-Verteilung* wird die Wahrscheinlichkeitsdichte $f_{\ln}(x)$ durch

$$f_{\ln}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln(\sigma)}} \cdot \frac{1}{x} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(\ln(x) - \ln(\mu))^2}{\ln^2(\sigma)}\right], \quad (4.1)$$

jeweils für die Teilchenlänge L als $f_{\text{in}}(L)$ sowie für die Teilchenbreite σ als $f_{\text{in}}(\sigma)$ beschrieben. Die Parameter μ und $\ln(\sigma)$ beschreiben den Median und die geometrische Standardabweichung der Verteilung.

Zudem wurden aus allen vermessenen Längen L bzw. Breiten σ der Teilchen einer Probe, ein arithmetischer Mittelwert für die Länge $\langle L \rangle$ und Breite $\langle \sigma \rangle$ bestimmt. Somit ergeben sich zwei Halbachsenverhältnisse, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle}$ bestimmt durch

$$\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = \frac{\langle L \rangle}{\langle \sigma \rangle} = \quad (4.2)$$

und $\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)}$ bestimmt durch

$$\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)} = \frac{\mu_{f_{\text{in}}(L)}}{\mu_{f_{\text{in}}(\sigma)}}. \quad (4.3)$$

In der nachfolgenden Tabelle 4.1 sind die verschiedenen Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 4.1: Längen und Breiten der verschieden hergestellten Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν , bestimmt anhand der ausgewerteten TEM-Aufnahmen.

Probe	$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$	$\langle L \rangle$	$\langle \sigma \rangle$	$\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle}$	$f_{\text{in}}(L)$		$f_{\text{in}}(\sigma)$		$\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)}$
					μ	σ	μ	σ	
	$[\cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	[nm]	[nm]	[-]	[nm]	[-]	[nm]	[-]	[-]
G1	4.0	471±61	91±11	5.18±0.92	500±4	1.05±0.01	94±1	1.08±0.02	5.32±0.08
G6	3.5	431±37	109±10	3.95±0.50	451±3	1.04±0.01	111±0	1.08±0.01	4.06±0.03
G2	3.0	396±54	130±19	3.05±0.61	426±6	1.07±0.02	140±1	1.06±0.01	3.04±0.05
G7	2.5	283±32	109±10	2.60±0.38	302±2	1.07±0.01	111±0	1.07±0.01	2.72±0.02
G3	2.0	304±26	125±11	2.43±0.30	316±3	1.07±0.01	128±1	1.08±0.00	2.47±0.02
G8	1.5	226±22	108±9	2.09±0.27	233±1	1.08±0.01	110±0	1.09±0.00	2.12±0.01
G4	1.0	195±20	149±14	1.31±0.18	191±1	1.08±0.01	149±0	1.07±0.00	1.28±0.01
G5	0	150±15	145±14	1.03±0.14	150±1	1.12±0.01	143±2	1.10±0.01	1.05±0.01

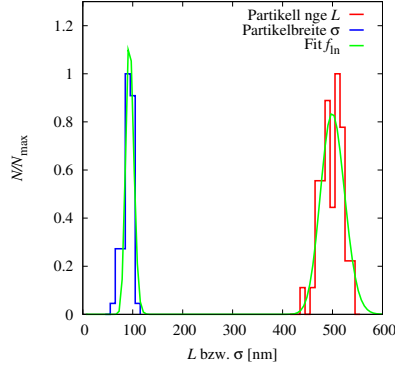
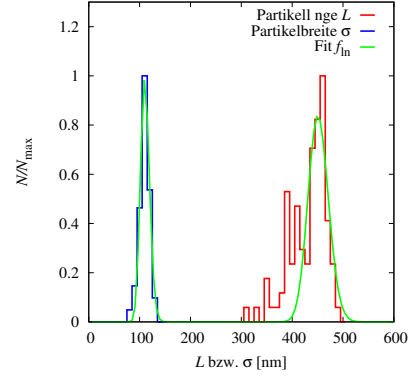
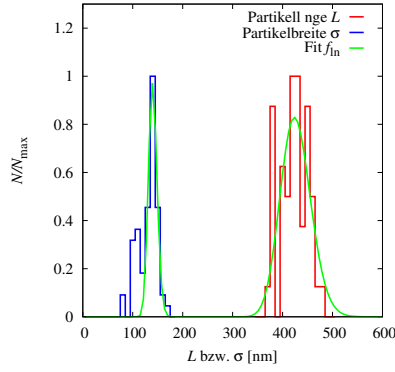
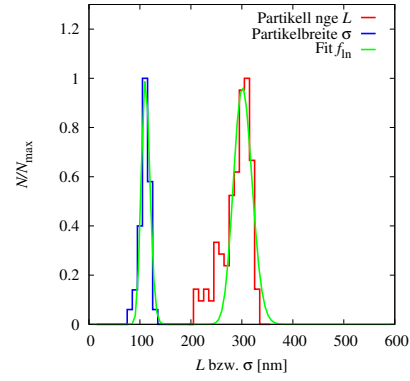
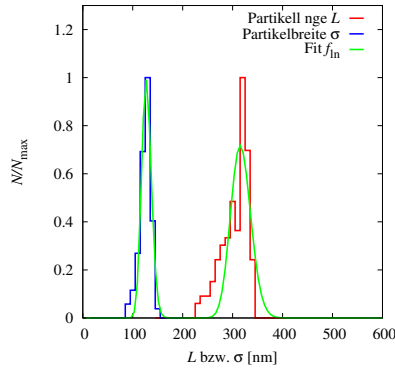
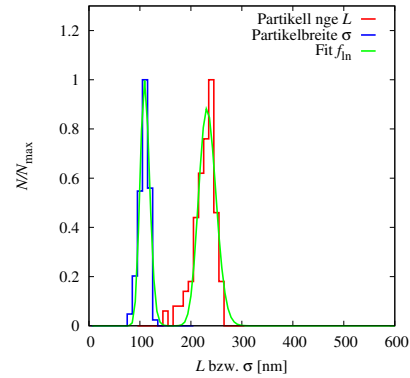
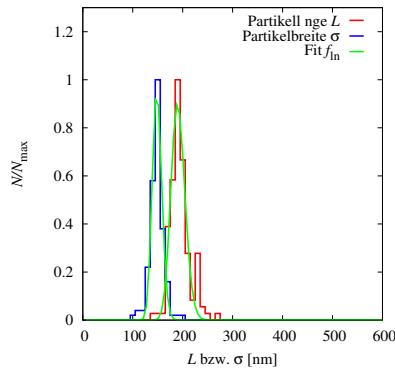
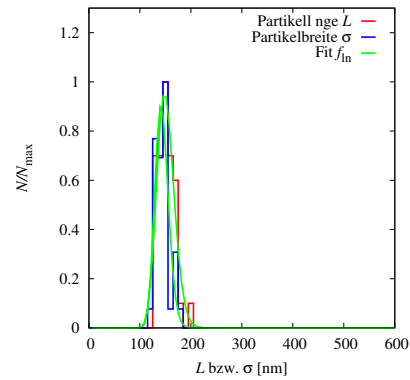
a) Probe G1, $\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)} = 5.32 \pm 0.08$ b) Probe G6, $\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)} = 4.06 \pm 0.03$ c) Probe G2, $\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)} = 3.04 \pm 0.05$ d) Probe G7, $\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)} = 2.72 \pm 0.02$ e) Probe G3, $\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)} = 2.47 \pm 0.02$ f) Probe G8, $\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)} = 2.12 \pm 0.01$ g) Probe G4, $\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)} = 1.28 \pm 0.01$ h) Probe G5, $\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)} = 1.05 \pm 0.01$

Abbildung 4.7: Histogramme und Fits der Wahrscheinlichkeitsdichten $f_{\text{in}}(L)$ und $f_{\text{in}}(\sigma)$ für die Teilchenlänge L sowie für die Teilchenbreite σ der ausgezählten TEM-Aufnahmen von Hämatitproben ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit unterschiedlichem Halbachsenverhältnis ν .

In Abbildung 4.8 sind die beiden Halbachsenverhältnisse $\nu_{<L>,<\sigma>} = \nu_{\text{TEM}}$ und $\nu_{f_{\text{ln}}(L),f_{\text{ln}}(\sigma)} = \nu_{\text{Lognormalverteilung}}$ in Abhängigkeit von der Konzentration an Natriumdihydrogenphosphat $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ aufgetragen.

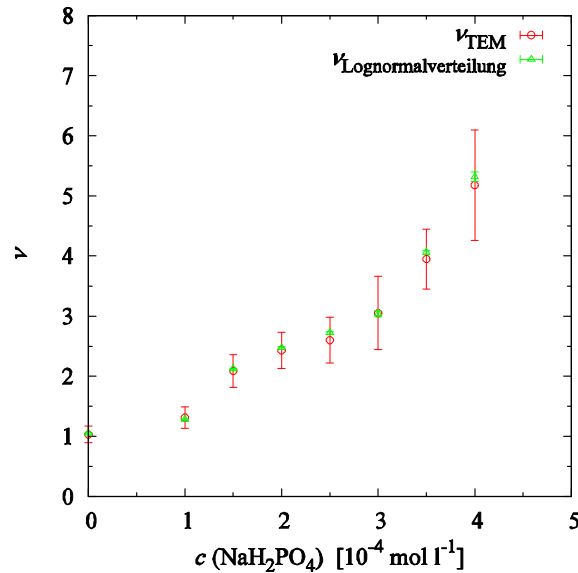


Abbildung 4.8: Darstellung der Variation des Halbachsenverhältnisses ν der Hämatit-Teilchen in Abhängigkeit der Konzentrationen an Natriumdihydrogenphosphat $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$.

In Abbildung 4.9 ist die Abweichung der beiden Halbachsenverhältnisse $\Delta\nu = \nu_{f_{\text{ln}}(L),f_{\text{ln}}(\sigma)} - \nu_{<L>,<\sigma>}$ in Abhängigkeit von der Konzentration an Natriumdihydrogenphosphat $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ aufgetragen.

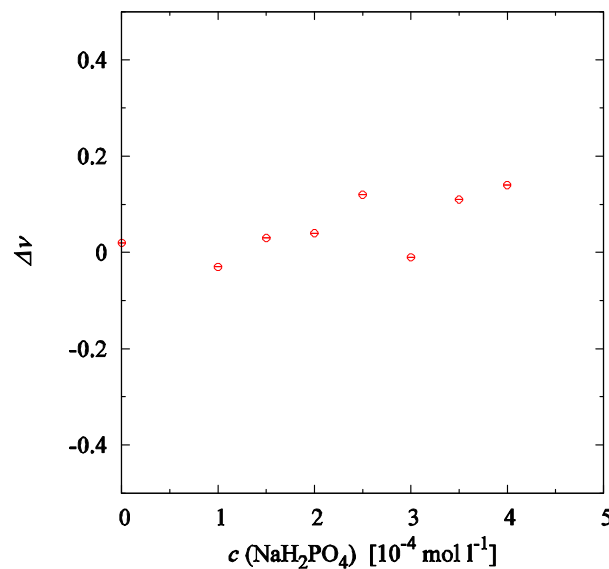


Abbildung 4.9: Graphische Darstellung der Abweichung der beiden Halbachsenverhältnisse $\Delta\nu = \nu_{f_{\text{ln}}(L),f_{\text{ln}}(\sigma)} - \nu_{<L>,<\sigma>}$ in Abhängigkeit der Konzentrationen an Natriumdihydrogenphosphat $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$.

Weitere Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigen, dass die Hämatit-Teilchen als kristalline Eindomänenteilchen vorliegen (siehe Abbildung 4.10).

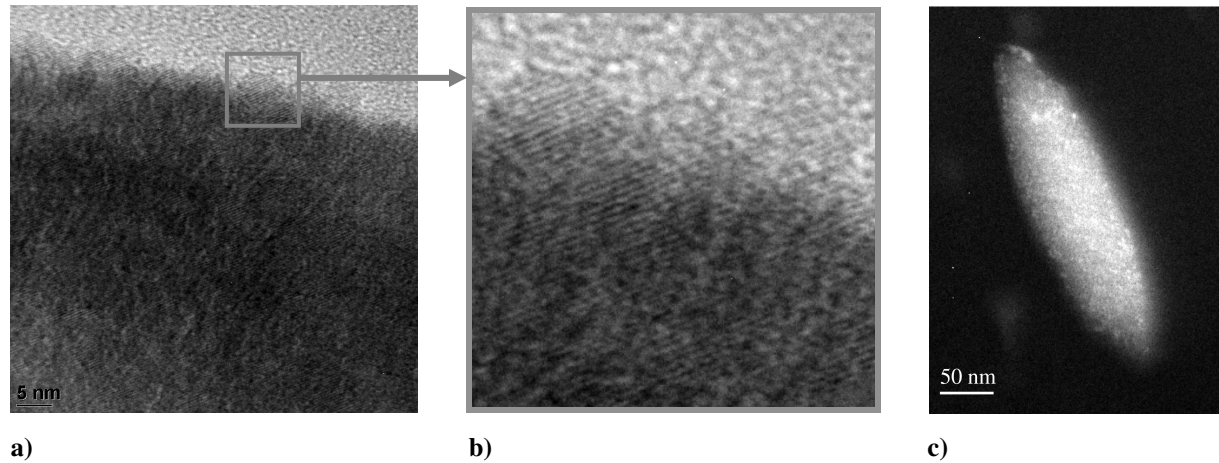


Abbildung 4.10: a) HR-TEM-Aufnahme eines Hämatit-Teilchens, b) Ausschnittsvergrößerung des in a) markierten quadratischen Bereichs zur besseren Darstellung des Verlaufs der Netzebenen. c) Dunkelfeld-TEM-Aufnahme eines Hämatit-Teilchens. Das Teilchen liegt als kristallines Eindomänenteilchen vor.

4.3 Umhüllung der spindelförmigen Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit Siliziumdioxid (SiO_2)

Die Umhüllung der spindelförmigen Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit Siliziumdioxid (SiO_2) erfolgte nach der Methode von A. van Blaaderen et al. [40] unter den basischen Bedingungen der Stöber-Synthese [41] mit Tetraethoxysilan (TEOS).

Die allgemeine Methode zur Umhüllung von Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit Siliziumdioxid (SiO_2) besteht aus zwei Schritten, beruhend auf der Adsorption von Polyvinylpyrrolidon (PVP) auf der Teilchenoberfläche und den Transfer der so stabilisierten Kolloide in eine Suspension bestehend aus Ammoniak und Ethanol. In dieser Suspension kann die Silica-Hülle nach der basisch katalysierten Stöber-Methode durch Polykondensation von Tetraethoxysilan (TEOS) aufwachsen.

Die Dicke der Silica-Hülle kann durch unterschiedliche Konzentration von Tetraethoxysilan (TEOS) in der Ethanol-Ammoniak-Suspension eingestellt werden.

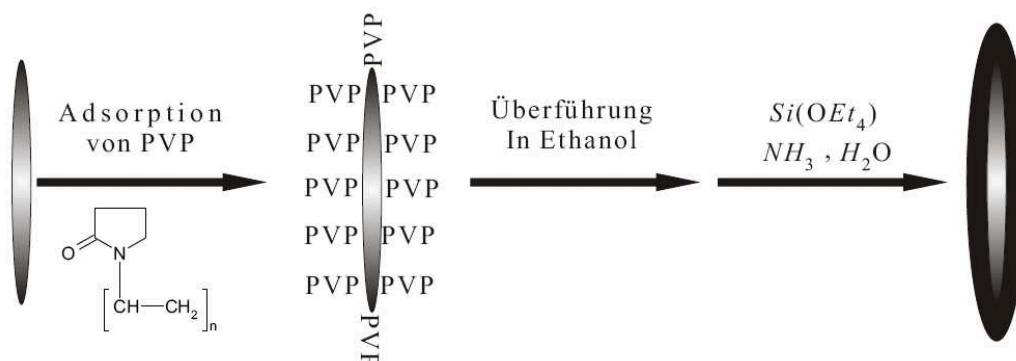


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der allgemeinen Methode zur Umhüllung von Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit Siliziumdioxid nach A. van Blaaderen et al. [40].

Hierfür wurde 1 g von Polyvinylpyrrolidon (PVP) K30 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$)X- $M \approx 40000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ in 30 ml dest. Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden jeweils 40 ml der zu umhüllenden Suspension von Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) aus Kapitel 4.1 hinzugegeben. Diese Dispersion wurde bei 3000 rpm für 30 Minuten zentrifugiert, der Überstand abdekantiert. Das Sediment wurde in 80 ml Ethanol aufgenommen und im Ultraschallbad für 5 Minuten redispersiert. Anschließend wurden 10 ml Ammoniak (25 Gew.% in H_2O) hinzugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 0.3 ml Tetraethoxysilan (TEOS) in 25 ml Ethanol innerhalb einer Stunde langsam zu der Dispersion hinzuge tropft.

4.3.1 Charakterisierung der umhüllten spindelförmigen Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit Siliziumdioxid (SiO_2) mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie konnte die erfolgreiche Umhüllung von verschiedenen, spindelförmigen Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen nachgewiesen werden.

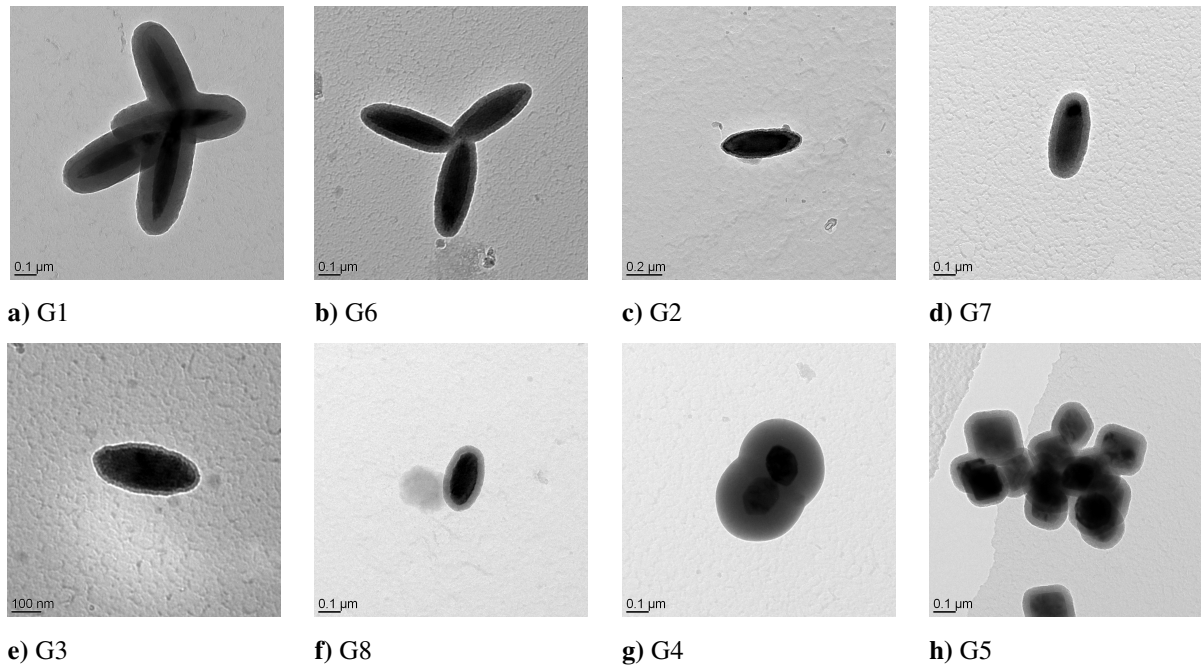
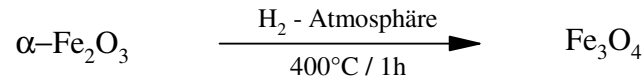


Abbildung 4.12: TEM-Aufnahmen der mit Siliziumdioxid (SiO_2) umhüllten Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen v .

4.4 Synthese von spindelförmigen Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4)

Die Reduktion der Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) aus Kapitel 4.1 zu Magnetit (Fe_3O_4) wurde nach der Methode von Matijević et. al. [42] durchgeführt.



Die Hämatit-Suspensionen aus Kapitel 4.1 wurden in einem Trockenschrank bei 80°C getrocknet. Das getrocknete, orangefarbene Pulver wurde in einem Mörser gemahlen. Anschließend wurde das Pulver auf einem Probenhalter, bestehend aus Bornitrid (BN), in der Hochtemperaturkamera des D5000- Pulverdiffraktometers platziert. Die Probe wurde mit einer Aufheizrate von $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ auf 400°C aufgeheizt. Die erreichte Temperatur von 400°C wurde eine Stunde lang konstant gehalten. Die Probe wurde mit einer Abkühlrate von $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt. Das so erhaltene schwarze Pulver wurde in dest. Wasser aufgenommen und mit Hilfe von Ultraschall redispergiert. Zur Reinigung wurde die Suspension über einem Magneten sedimentiert, der orangefarbene Überstand abdekantiert und das Sediment wieder mit Hilfe von Ultraschall in dest. Wasser redispergiert. Diese Reinigung wurde solange wiederholt, bis der Überstand klar war.

4.4.1 Charakterisierung der spindelförmigen Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4)

Die durchgeführten röntgenografischen Phasenanalysen ergeben, dass es sich bei den wie in Kapitel 4.4 beschrieben hergestellten Teilchen um Magnetit (Fe_3O_4) handelt (siehe Abbildung 4.13).

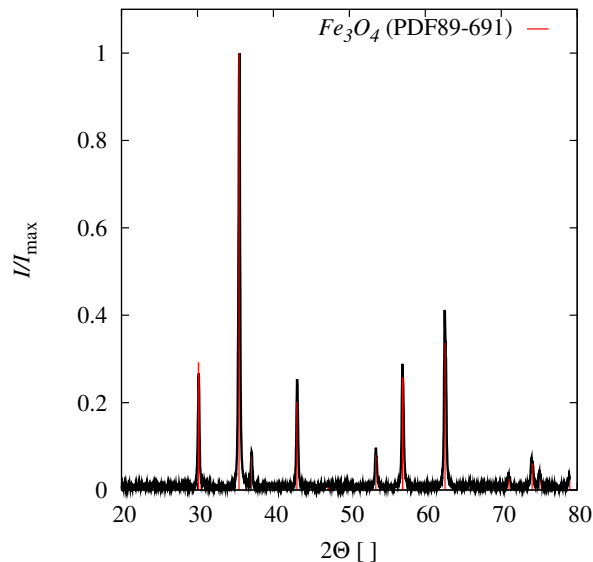


Abbildung 4.13: Typisches Röntgendiffraktogramm einer Magnetit-Probe.

Zur Ermittlung, ob sich die Form und Gestalt der hergestellten Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4) von der, vor der Reduktion verwendeten Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) unterscheidet, wurden TEM-Aufnahmen angefertigt. Diese belegen, dass die spindelförmige Form erhalten bleibt (siehe Abbildung 4.14).

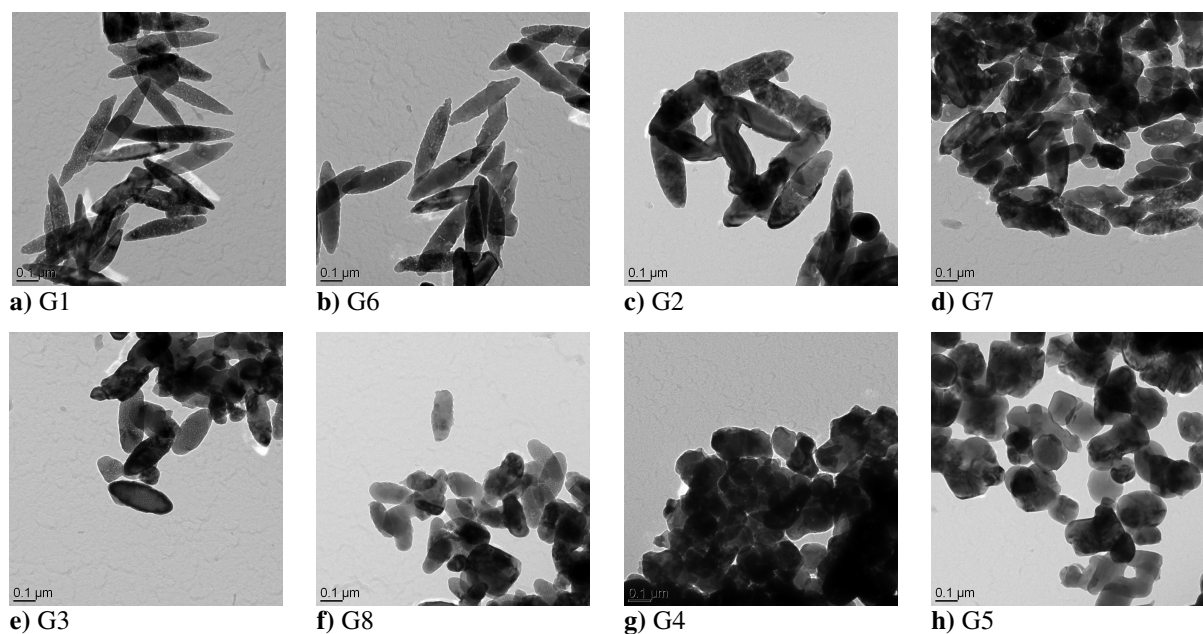


Abbildung 4.14: TEM-Aufnahmen der hergestellten spindelförmigen Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4) mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen v .

4.4.2 Kinetische Untersuchungen der Phasenumwandlung der spindelförmigen

Hämatit-Teilchen($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4)

Die Kinetik der Phasenumwandlung der spindelförmigen Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4) wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht.

Zunächst wurden Voruntersuchungen durchgeführt, um einen sinnvollen Temperaturbereich für die Phasenumwandlung zu bestimmen. Hierzu wurde nachfolgender Messzyklus unter Wasserstoffatmosphäre festgelegt. Der Temperaturbereich lag zwischen 50°C und 600°C . Die Schrittweite der Temperaturerhöhung lag bei 50°C . Die Aufheizrate zur Temperaturerhöhung betrug $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Messdauer betrug 10 Minuten pro Temperatur. Ein Diffraktogramm wurde jeweils in den Grenzen zwischen $2\Theta = 28^\circ$ und $2\Theta = 34^\circ$ aufgenommen. In diesem Intervall befindet sich für Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bei $2\Theta = 33.153^\circ$ der (104) Reflex und für Magnetit (Fe_3O_4) bei $2\Theta = 30.112^\circ$ der (220) Reflex. In Abbildung 4.15 ist der zeitliche Verlauf der Phasenumwandlung für die zuvor beschriebenen Bedingungen dargestellt.

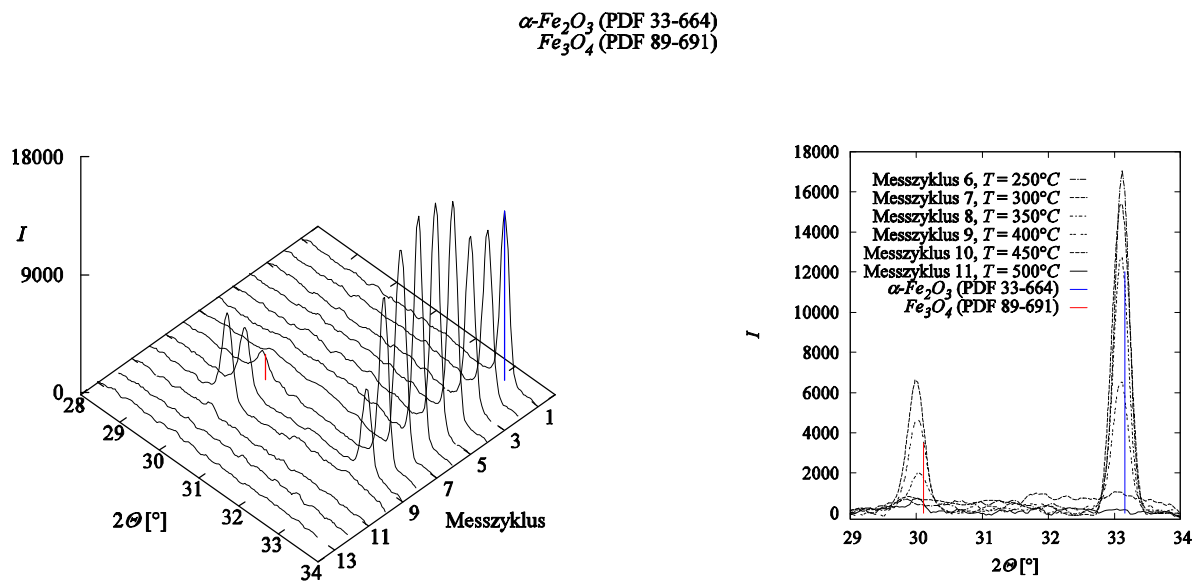
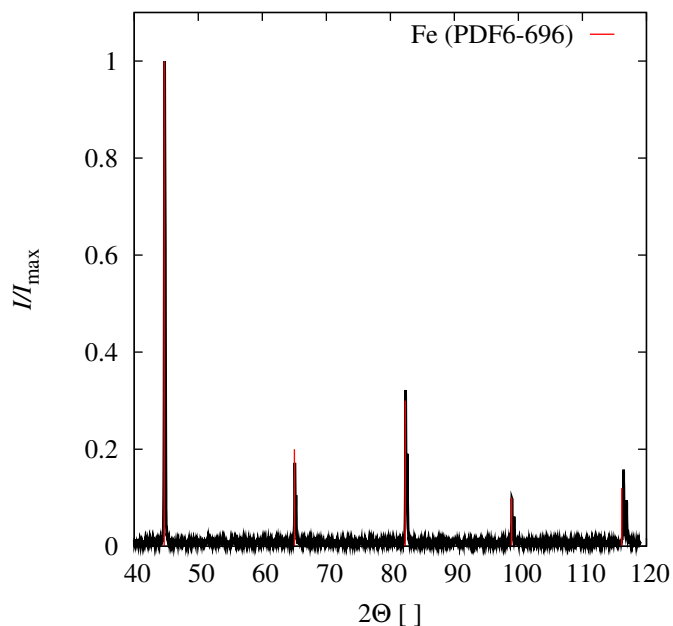


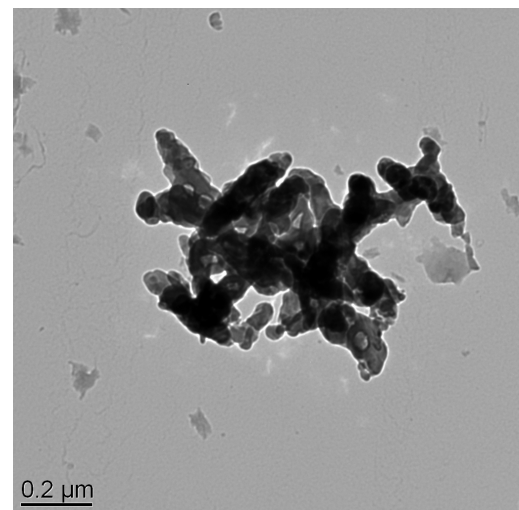
Abbildung 4.15: Zeitaufgelöste Diffraktogramme zur Bestimmung eines sinnvollen Temperaturbereiches für die Phasenumwandlung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4) innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre. Messzyklus 1: Raumtemperatur, Messdauer 10 Minuten; Messzyklus 2-13: Starttemperatur 50°C , Endtemperatur 600°C , Temperaturerhöhung von 50°C , Aufheizrate $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, Messdauer 10 Minuten.

Die Untersuchung liefert als Ergebnis, dass die Phasenumwandlung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4) ab dem achten Messzyklus ($T = 350^\circ\text{C}$) beginnt. Ab diesem Messzyklus

bildet sich der (104) Reflex für Magnetit (Fe_3O_4) bei $2\Theta = 30.112^\circ$ aus. Der (104) Reflex von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bei $2\Theta = 33.153^\circ$ verringert seine Intensität ab dem achten Messzyklus, bis er letztlich ab dem zehnten Messzyklus ($T = 450^\circ\text{C}$) ganz verschwunden ist und nur noch der (104) Reflex für Magnetit (Fe_3O_4) bei $2\Theta = 30.112^\circ$ vorhanden ist. Ab dem elften Messzyklus ($T = 500^\circ\text{C}$) ist auch der (104) Reflex für Magnetit (Fe_3O_4) nicht mehr vorhanden. Dies deutet auf eine weitere Phasenumwandlung hin. In Abbildung 4.16 a) ist das Diffraktogramm der 13. Messzyklen ($T = 600^\circ\text{C}$) nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur dargestellt.



a)



b)

Abbildung 4.16: a) Diffraktogramm und b) TEM-Aufnahme der 13 Messzyklen ($T = 600^\circ\text{C}$) nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur.

Die röntgenografische Phasenanalyse ergibt, dass es sich um Eisen handelt. Die Farbe der Probe hat sich nach dem oben beschriebenen Aufheizen unter Wasserstoffatmosphäre von ursprünglich orange nach grau verändert. Des Weiteren zeigt die Probe deutliche magnetische Eigenschaften. Die TEM-Untersuchungen ergeben, dass die spindelförmige Struktur der Teilchen nach dem Aufheizen auf 600°C nicht erhalten bleibt (siehe Abbildung 4.16 b)).

Aufgrund der Veröffentlichungen von Matijević et. al. [42] und Pileni et. al. [43], die eine Phasenumwandlung von Hämatit zu Magnetit in einem Temperaturbereich zwischen 340°C bis 400°C unter Wasserstoffatmosphäre und einer Heizdauer von ein bis drei Stunden beschreiben und der damit übereinstimmenden Beobachtung aus Abbildung 4.15, wurden in

diesem Temperaturbereich zeitaufgelöste Diffraktogramme aufgenommen (siehe Abbildung 4.17).

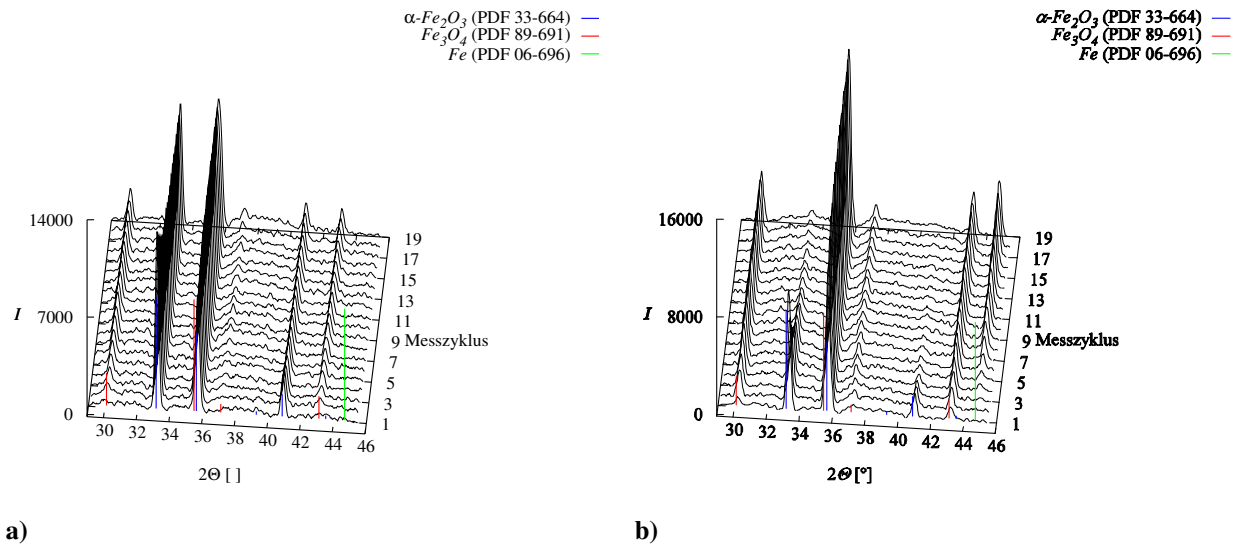


Abbildung 4.17: Zeitaufgelöste Diffraktogramme zur Untersuchung der Phasenumwandlung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4) bei einer Aufheizrate von $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Messdauer pro Messzyklus von 16.5 Minuten für eine konstante Messtemperatur von a) 350°C und b) 400°C unter Wasserstoffatmosphäre.

Die zeitaufgelösten Diffraktogramme zur Untersuchung der Phasenumwandlung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4) bei einer konstanten Temperatur von 350°C zeigen, dass die Phasenumwandlung ab dem zweiten Messzyklus zu beobachten ist. Jedoch erfolgt nach insgesamt 19 Messzyklen (ca. 5 h) keine vollständige Umwandlung. Die Phasen Hämatit und Magnetit liegen nebeneinander vor (siehe Abbildung 4.18 a)).

Hingegen ist bei einer konstanten Temperatur von 400°C schon ab dem ersten Messzyklus eine Phasenumwandlung zu erkennen. Ab dem fünften Messzyklus bildet sich bei $2\theta = 44.674^\circ$ der intensivitätsstärkste (110) Reflex von Eisen bereits aus. Nach 19 Messzyklen liegen insgesamt drei Phasen vor, Hämatit, Magnetit und Eisen (siehe Abbildung 4.18 b)).

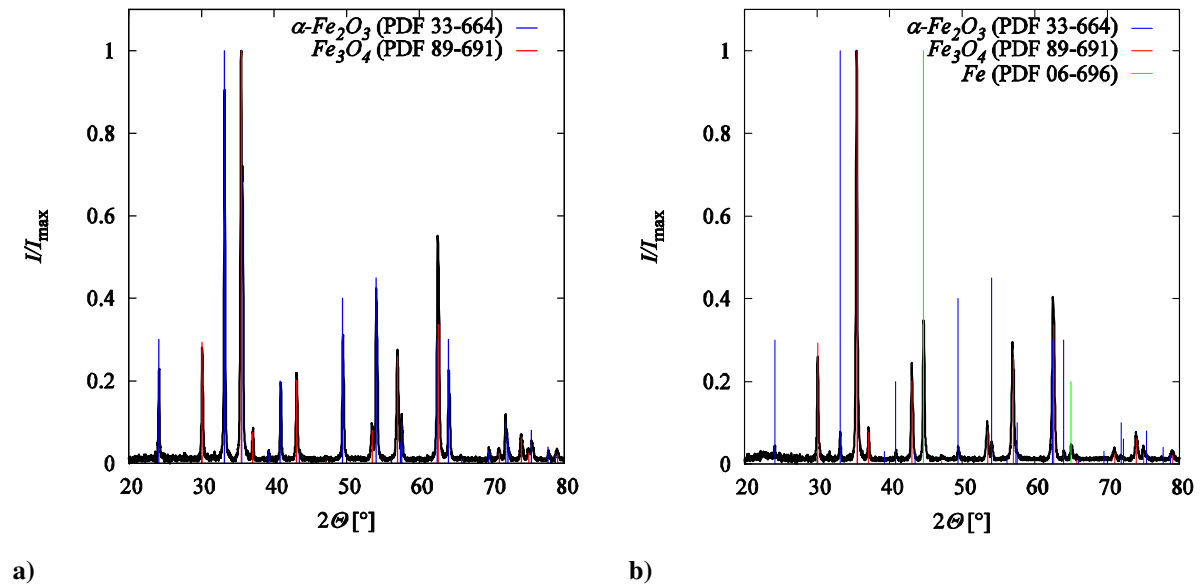


Abbildung 4.18: a) Röntgendiffraktogramm nach erfolgter Abkühlung von 350°C und 19 Messzyklen auf Raumtemperatur, b) Röntgendiffraktogramm nach erfolgter Abkühlung von 400°C und 19 Messzyklen auf Raumtemperatur.

Die spindelförmige Teilchenform ist nach 19 Messzyklen bei 400°C nicht mehr in den TEM-Aufnahmen zu erkennen (siehe Abbildung 4.19). Es bilden sich Agglomerate aus.

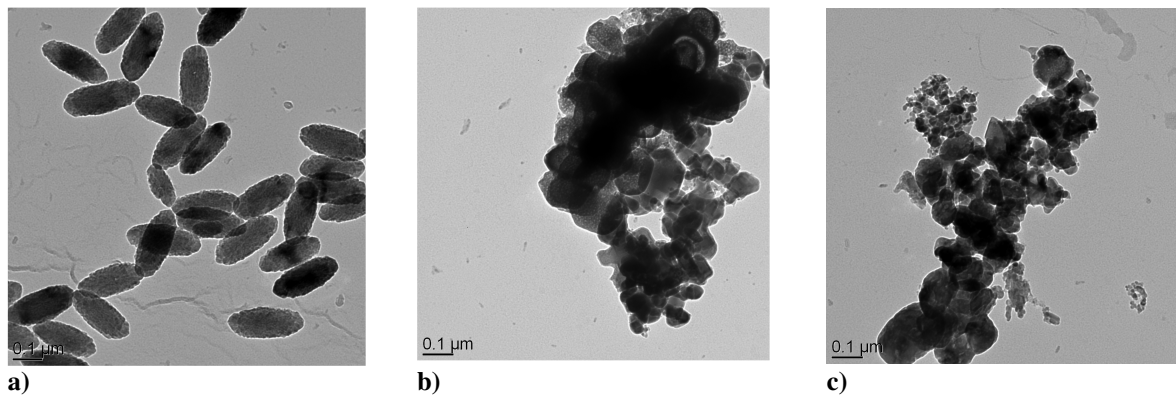


Abbildung 4.19: a) TEM-Aufnahme einer Hämatitprobe $v_{\langle L \rangle, \langle O \rangle} = 2.36 \pm 0.28$ vor dem Aufheizen auf 400°C, b) und c) TEM-Aufnahmen nach dem Aufheizen der Probe auf 400°C und nach 19 Messzyklen (ca. 5 h).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden zeitaufgelöste Diffraktogramme zur Untersuchung der Phasenumwandlung von Hämatit zu Magnetit bei einer Temperatur von 400°C mit dem Ziel

durchgeführt, in einem kleinen Zeitfenster eine Umwandlung zu phasenreinem Magnetit zu erreichen.

In Abbildung 4.20 ist wie in Abbildung 4.17 zu erkennen, dass bereits ab dem ersten Messzyklus eine Phasenumwandlung stattfindet. Nach vier Messzyklen liegt ein Phasengemisch bestehend aus Hämatit und Magnetit vor. Der intensitätsstärkste (110) Reflex von Eisen bei $2\Theta = 44.674^\circ$ ist nicht vorhanden.

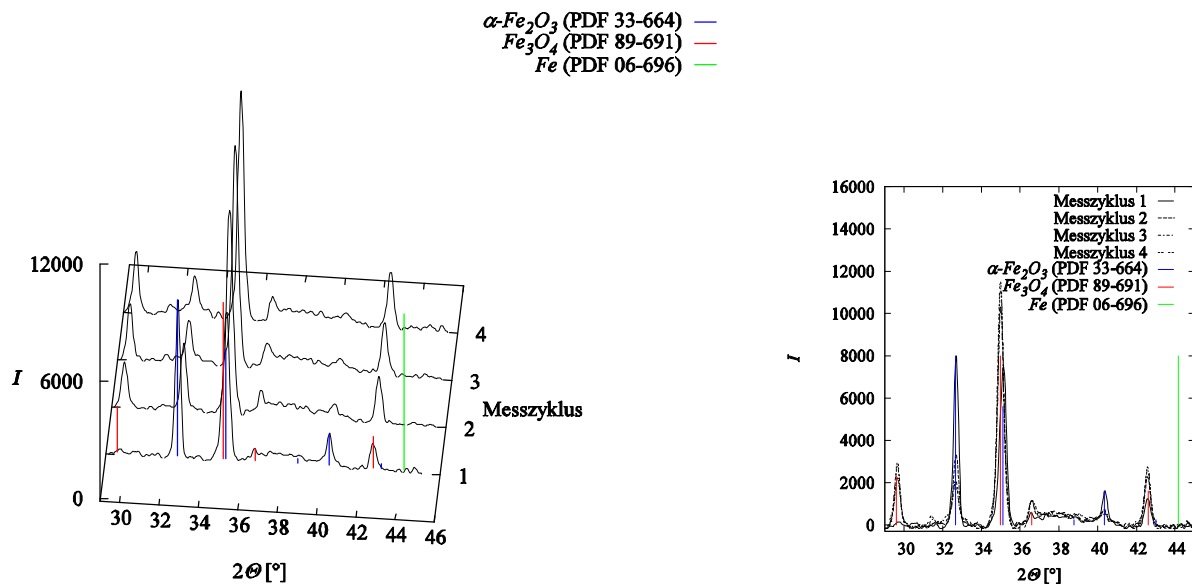


Abbildung 4.20: Zeitaufgelöste Diffraktogramme zur Untersuchung der Phasenumwandlung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4) bei einer Aufheizrate von $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Messdauer pro Messzyklus von 16.5 Minuten für eine konstante Messtemperatur von 400°C unter Wasserstoffatmosphäre.

Nach erfolgter Redispersion des Phasengemisches in dest. Wasser wurde die Suspension über einem Permanentmagneten sedimentiert. Aufgrund der magnetischen Eigenschaften von Magnetit sinkt dieses im Feldgradienten zu Boden. Es entsteht ein schwarzes Sediment. Die orangefarbenen Hämatit-Teilchen verbleiben dispergiert. Der orangefarbene Überstand wurde abdekantiert, das schwarze Sediment mit Hilfe von Ultraschall in dest. Wasser redispersiert. Diese Reinigung wurde solange wiederholt, bis der Überstand klar war. In Abbildung 4.21 ist das Diffraktogramm des schwarzen Sediments dargestellt.

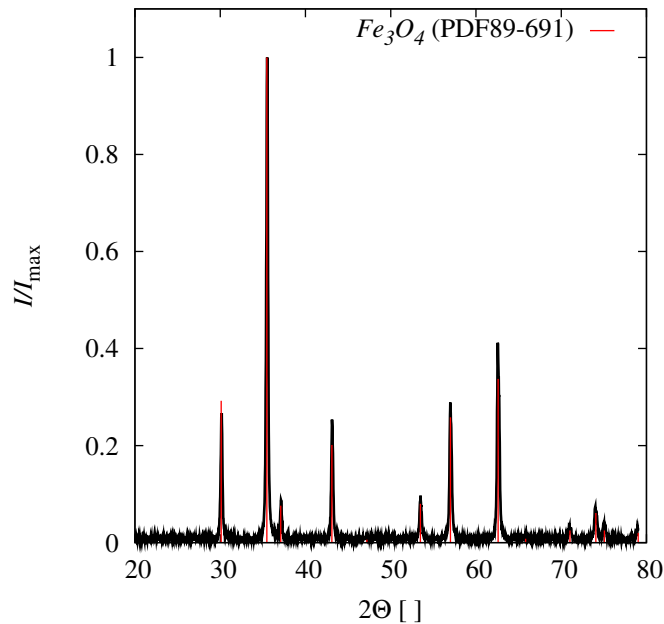


Abbildung 4.21: Röntgendiffraktogramm eines Sediments nach mehrmaliger magnetischer Trennung einer Suspension mit den beiden Phasen Hämatit und Magnetit bis ein klarer Überstand erhalten wurde. Nach der Trocknung des Sediments ergibt die Phasenanalyse des so erhaltenen Pulvers eine röntgenographisch reine Magnetitphase.

Aufgrund der verschiedenen magnetischen Eigenschaften von Hämatit und Magnetit, lassen sich diese durch magnetische Separation röntgenographisch phasenrein isolieren.

Problematisch stellt sich die Redispergierung der spindelförmigen Magnetit-Teilchen in dest. Wasser dar. Die erhaltene Suspension ist nur einige wenige Minuten stabil. Die spindelförmigen Magnetit-Teilchen sedimentieren, so dass sich ein schwarzes Sediment ausbildet. Diese Problematik wird letztlich dadurch verstärkt, dass die Phasenumwandlung von Hämatit zu Magnetit ausgehend von einem eingetrockneten Pulver erfolgt. Im folgenden Kapitel 4.4.3 wird auf die Herausforderung eingegangen, alternative Synthesemöglichkeiten von stabilen dispergierten spindelförmigen Magnetit-Teilchen in dest. Wasser zu entwickeln.

4.4.3 Alternative Synthesen von spindelförmigen Magnetit-Suspensionen (Fe_3O_4)

Wegen der problematischen Redispergierung von pulverförmigen, spindelförmigen Magnetit-Teilchen in dest. Wasser wurde nach alternativen Synthesemöglichkeiten von stabilen dispergierten, spindelförmigen Magnetit-Teilchen in dest. Wasser gesucht.

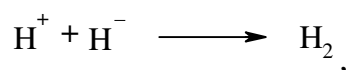
Im Unterschied zu der von Matijević et. al. [42] entwickelten und später in weiteren Literaturstellen [43] beschriebenen Reduktion, ausgehend von getrockneten, spindelförmigen Hämatit-Pulvern zu Magnetit, wurde als Grundidee eine Reduktion der dispergierten Hämatit-Teilchen bereits im Dispersionsmedium Wasser angestrebt.

Im ersten Versuch zur Reduktion von spindelförmigen Hämatit-Teilchen zum Magnetit, wurde Wasserstoff (H_2) in eine Hämatit-Dispersion eingeleitet. Nach mehreren Stunden konnte keine Reduktion des orangefarbenen Hämatit zu schwarzem Magnetit festgestellt werden. Auch nach mehreren Temperaturerhöhungen, bis kurz vor dem Sieden des Dispersionsmittels Wasser, konnte keine Reduktion beobachtet werden.

Wesentlich reaktionsfähiger als der gewöhnliche molekulare Wasserstoff (H_2) ist der atomare Wasserstoff (H) [44]. Atomarer Wasserstoff (H) hat ein hohes Reduktionsvermögen [45].

Das Hydrierungs- und Reduktionsmittel Natriumborhydrid (NaBH_4) ist eine feste, weiße, salzartige Verbindung [45], die in Wasser löslich ist [44].

Mit Protonendonatoren reagieren Hydridionen gemäß



alle salzartigen Hydride werden daher von Wasser und Säuren unter Wasserstoffentwicklung zersetzt [45]. Bei dieser Darstellung entsteht der Wasserstoff im ersten Augenblick atomar oder doch wenigstens in einem angeregten, energiereicheren Zustand [44]. Der Wasserstoff im Augenblick des Entstehens („in statu nascendi“) ist wesentlich reaktionsfähiger als gewöhnlicher Wasserstoff [44].

Bei der in Kapitel 4.1 beschriebenen Synthese der Hämatit-Teilchen entsteht als Nebenprodukt Salzsäure. Gibt man zu dieser sauren Hämatit-Suspension Natriumborhydrid (NaBH_4), so dass sich der Wasserstoff in der Dispersion selbst entwickeln und so in statu nascendi auf die Hämatit-Teilchen einwirken kann, beobachtet man bereits an der Eintrittsstelle des Natriumborhydrids in die Suspension einen Farbwechsel von orange nach schwarz. Nach fünfstündigem Erhitzen unter Rückfluss wird die mittlerweile schwarze Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Suspension wurde über einem Permanentmagneten sedimentiert. Es entsteht ein schwarzes Sediment. Der farblose Überstand wurde abdekantiert. Nach der Trocknung des schwarzen Sediments im Exsikkator

wurde ein grauschwarzes Pulver erhalten. In Abbildung 4.22 ist das Röntgendiffraktogramm dieses Pulvers dargestellt.

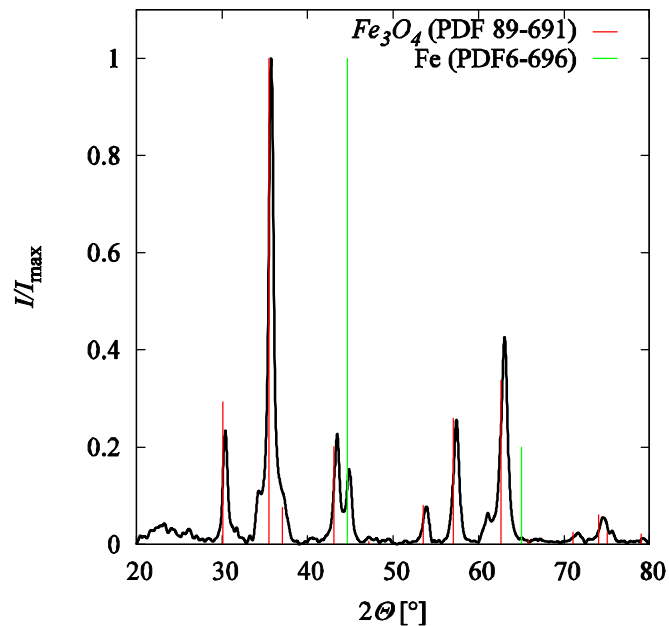


Abbildung 4.22: Röntgendiffraktogramm des erhaltenen grauschwarzen Pulvers nach Zugabe von Natriumborhydrid (NaBH_4) in eine saure Suspension von spindelförmigen Hämatit-Teilchen in Wasser nach anschließendem fünfstündigen Refluxieren. Das nach Eintrocknen des Sediments erhaltene Pulver ist nach röntgenographischer Phasenanalyse ein Gemisch aus Magnetit (Fe_3O_4) und Eisen (Fe).

Eine röntgenographische Phasenanalyse zeigt, dass es sich bei dem grauschwarzen Pulver um ein Gemisch bestehend aus Magnetit (Fe_3O_4) und Eisen (Fe) handelt. Bereits deutlich ist der intensitätsstärkste (110) Reflex von Eisen bei $2\theta = 44.674^\circ$ ausgebildet. Die Graufärbung des Pulvers stammt demnach von Eisen, die Schwarzfärbung von Magnetit (Fe_3O_4).

Die Abbildung 4.23 zeigt TEM Aufnahmen vor und nach der Reduktion der Suspension der spindelförmigen Teilchen Hämatit-Teilchen.

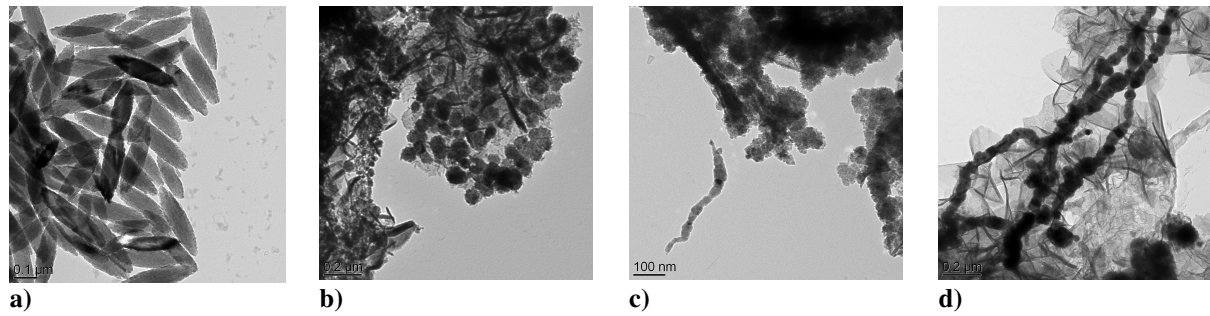


Abbildung 4.23: TEM-Aufnahmen von **a)** spindelförmigen Hämatit-Teilchen vor der Reduktion und **b)** bis **d)** nach der Reduktion mit Natriumborhydrid (NaBH_4).

Nach der Reduktion der spindelförmigen Hämatit-Teilchen mittels Natriumborhydrid (NaBH_4) ist die spindelförmige Gestalt der Teilchen nicht mehr zu erkennen. Es bilden sich undefinierte Agglomerate (siehe Abbildung 4.23b) bis d)).

Um zu untersuchen, ob ein Protonendonator einen spezifischen Einfluss auf die Gestalt der reduzierten Teilchen ausübt, wurden unterschiedliche Säuren mit verschiedenen Säurekonstanten (pK_S -Werten) zu der Hämatit-Suspension gegeben. Zuvor wurden die Hämatit-Teilchen mehrmals abzentrifugiert und mit dest. Wasser gewaschen, bis eine Suspension mit neutralem pH-Wert erhalten wurde. Zu dieser neutralen Suspension wurde dann jeweils Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) $\text{pK}_{\text{S}1} = 1.23$, $\text{pK}_{\text{S}2} = 4.19$, Salpetersäure (HNO_3) $\text{pK}_\text{S} = -1.37$, Perchlorsäure (HClO_4) $\text{pK}_\text{S} = -10$ oder Trifluormethansulfonsäure ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) $\text{pK}_\text{S} = -14.9$ hinzugegeben.

Bei der angesäuerten Suspension mit Salpetersäure (HNO_3) beobachtet man an der Eintrittsstelle des Natriumborhydrids in die Suspension zwar eine Gasentwicklung, jedoch keinen Farbwechsel von orange nach schwarz. Auch nach längerem Erhitzen unter Rückfluss konnte keine Reduktion der Hämatit-Teilchen festgestellt werden.

Bei den anderen drei angesäuerten Suspensionen konnte man an der Eintrittsstelle des Natriumborhydrids in die Suspension eine Gasentwicklung und einen Farbwechsel von orange nach schwarz beobachten. Die Abbildung 4.24 zeigt die erhaltenen TEM-Aufnahmen der unterschiedlich angesäuerten Suspensionen nach erfolgter Reduktionen der dispergierten, spindelförmigen Hämatit-Teilchen in Wasser zu Magnetit.

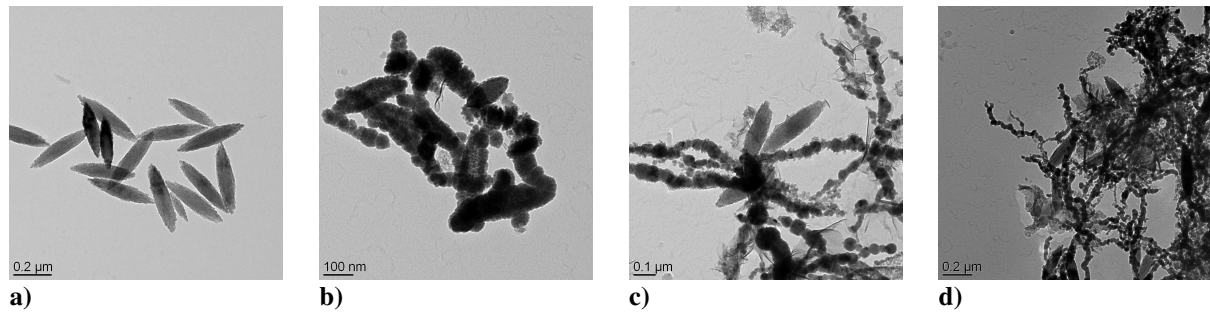


Abbildung 4.24: TEM-Aufnahmen von **a)** spindelförmigen Hämatit-Teilchen vor der Reduktion und nach erfolgter Reduktion mit **b)** Natriumborhydrid (NaBH_4) und Perchlorsäure (HClO_4), **c)** Natriumborhydrid (NaBH_4) und Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), **d)** Natriumborhydrid (NaBH_4) und Trifluormethansulfonsäure ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$).

Bei allen Reduktionen der verschiedenen angesäuerten Suspensionen von spindelförmigen Hämatit-Teilchen in Wasser zu Magnetit mittels Natriumborhydrid (NaBH_4) ist die spindelförmige Gestalt der Teilchen nicht mehr zu erkennen. In allen Fällen bilden sich Agglomerate.

4.5 Umhüllung spindelförmiger Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4) mit Siliziumdioxid (SiO_2)

Eine Umhüllung der spindelförmigen Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4) mit Siliziumdioxid (SiO_2) nach der generellen Methode von A. van Blaaderen et al. [40] wie in Kapitel 4.3 beschrieben, ist nach der in Kapitel 4.4 beschriebenen Synthese von spindelförmigen Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4) nicht erfolgreich. Als Erstes wurde das Magnetit-Pulver mittels Ultraschall in Wasser redispersiert. Gemäß der Methode von A. van Blaaderen et al. [40] wurden dann die Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4) mittels Adsorption von Polyvinylpyrrolidon (PVP) auf der Teilchenoberfläche stabilisiert und in eine Suspension bestehend aus Ammoniak und Ethanol überführt. Zu dieser Suspension wurde unter starkem Rühren eine Lösung bestehend aus Tetraethoxysilan (TEOS) und Ethanol innerhalb einer Stunde langsam hinzuge tropft. Bereits während des Zutropfens sammelten sich die schwarzen Magnetit-Teilchen in Form von Agglomeraten an der Glaswand des Kolbens. Des Weiteren kam es zu einer Trübung der Lösung aufgrund der Bildung von SiO_2 -Teilchen.

Autenrieth [46] und Wagner et. al. [47] gelang es, sphärische Ferrite mit SiO_2 zu umhüllen. Nach dieser Methode wurden zunächst 15 mg des Hämatit-Pulvers in 30 ml 2 M Salpetersäure (HNO_3) mit Hilfe von Ultraschall redispersiert. Zur Abtrennung der Salpetersäure (HNO_3) wurden die Magnetit-Teilchen im magnetischen Feldgradienten sedimentiert, die überstehende Salpetersäure (HNO_3) abdekantiert. Analog der Synthese von Autenrieth [46] und Wagner et. al. [47] wurde zur Herstellung einer stabilen Dispersion 30 ml einer 0.35 M Eisen(III)-nitratlösung ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) zu den Hämatit-Teilchen geben und im Ultraschallbad redispersiert und anschließend 1 Stunde unter starkem Rühren auf 100°C erhitzt. Der schwarzbraune Niederschlag wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur über einem Magneten gesammelt und von der überstehenden stark sauren Lösung abgetrennt. Zur Reinigung wurde das Produkt mehrmals mit je 10 ml 2 M Salpetersäure (HNO_3) gewaschen und dann in 50 ml dest. Wasser aufgenommen. Zu der Dispersion wurde so lange 0.01 M Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) zugegeben, bis sich ein brauner Niederschlag bildete. Anschließend wurde solange eine Lösung bestehend 25 Gew.% Tetramethylammoniumhydroxid ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$) in Wasser zugegeben, bis ein leicht basischer pH-Wert vorlag. Dann wurden 10 ml Ammoniak (25 Gew.% in H_2O) und 100 ml Ethanol hinzugegeben. Zu dieser Dispersion wurde innerhalb einer Stunde 300 μL Tetraethoxysilan (TEOS) in 30 ml Ethanol hinzuge tropft.

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie konnte die so erfolgreich durchgeführte Umhüllung von den spindelförmigen Hämatit-Teilchen nachgewiesen werden.

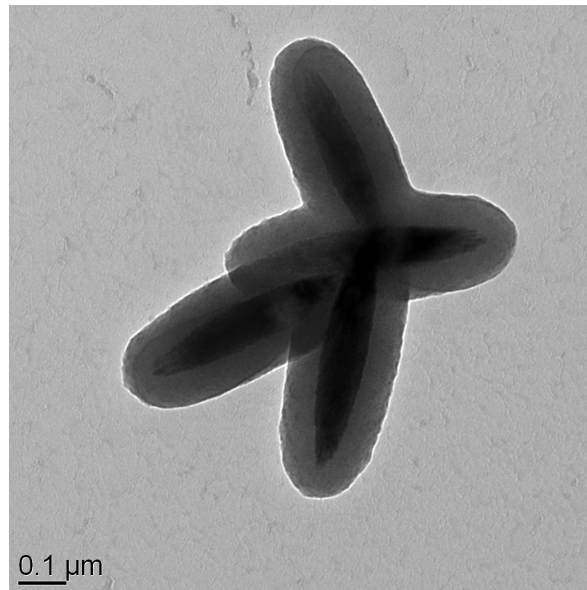


Abbildung 4.25: TEM-Aufnahmen der mit Siliziumdioxid (SiO_2) umhüllten spindelförmigen Magnetit-Teilchen.

Ohmori und Matijević [32] wählten einen anderen Ansatz zur Herstellung von spindelförmigen, mit Siliziumdioxid (SiO_2) umhüllten Magnetit-Teilchen. Ihnen gelang es, den Kern von spindelförmigen Hämatit-Teilchen mit einer SiO_2 -Hülle bei 450°C für 3 Stunden unter einer Wasserstoffatmosphäre zu Eisen zu reduzieren. Die Charakterisierung des reduzierten Kern-Schale-Teilchens mittels Transmissionselektronenmikroskopie von Ohmori und Matijević [32] ergaben, dass der Kern während der Reduktion geschrumpft ist, die Teilchen ansonsten unverändert sind.

Kapitel 5

Theoretische Grundlagen von Kleinwinkelstreuung und Photonenkorrelationsspektroskopie

Im nachfolgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Streumethoden beschrieben. Als Streumethoden wurden Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) zur Untersuchung struktureller Aspekte im Einfluss eines externen Magnetfeldes sowie die Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie (X-ray Photon Correlation Spectroscopy, XPCS) zur Untersuchung der translatorischen und depolarisierte dynamische Lichtstreuung (DDLS) zur Untersuchung der rotatorischen Dynamik spindelförmigen Hämatit-Teilchen verwendet.

5.1 Allgemeine Streutheorie

Trifft Strahlung, sei es eine elektromagnetische Welle (z.B. Licht, Röntgen) oder eine Materiewelle (z.B. Neutronen), auf Materie, kann es durch Wechselwirkungen zu einer Änderung von Richtung und Betrag des Impulses kommen. Ein Streuprozess kann physikalisch mit den Erhaltungssätzen von Impuls und Energie beschrieben werden.

Nach der de-Broglie-Beziehung ist der Impuls einer Welle gegeben durch

$$p = \hbar \mathbf{k} , \quad (5.1)$$

wobei

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5.2)$$

der Wellenvektor ist.

Die Energie einer elektromagnetischen Welle ist durch

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (5.3)$$

gegeben, bei einer Materiewelle durch die kinetische Energie der Teilchen

$$E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 . \quad (5.4)$$

Ändert sich bei einem Streuprozess die Energie der Sonde, so spricht man von inelastischer Streuung, bleibt die Energie unverändert, von elastischer Streuung. Bei einer geringfügigen Änderung der Energie der Sonde spricht man von quasielastischer Streuung. Für diffusive Prozesse, wie etwa die Brownsche Bewegung, beobachtet man quasielastische Streuung.

In der nachfolgenden Abbildung 5.1 ist ein Aufbau eines Streuexperimentes schematisch dargestellt.

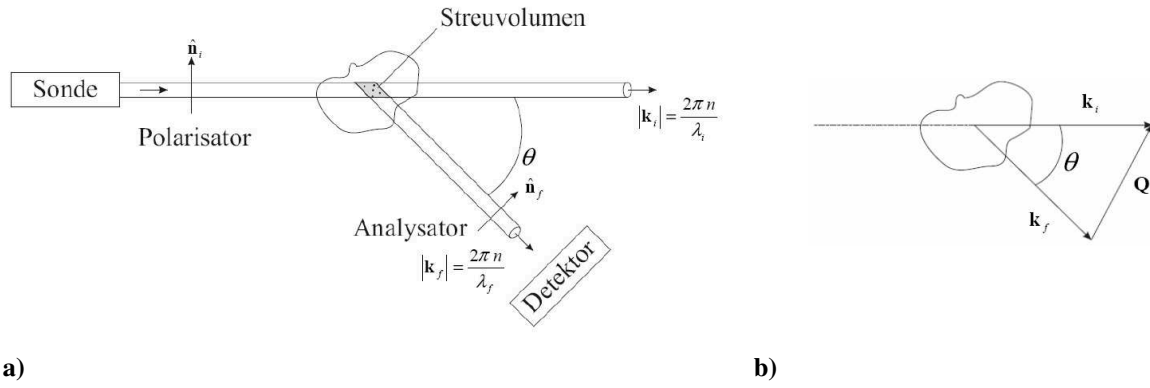


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung **a)** eines Streuexperimentes und **b)** Geometrie eines elastischen Streuprozesses.

Eine elektromagnetische Welle trifft auf eine Probe und wird in alle Raumrichtungen gestreut. In einem beliebigen Winkel zur einfallenden Welle, dem Streuwinkel θ , wird die gestreute Welle detektiert.

Der Feldvektor $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$ der einfallenden elektromagnetischen Welle kann durch

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_i E_0 \exp(i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i \cdot t)) \quad (5.5)$$

beschrieben werden. E_0 beschreibt die Amplitude des elektrischen Feldes, \mathbf{n}_i den Polarisationsvektor und ω_i die Frequenz der Welle. Der Wellenvektor \mathbf{k}_i ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge λ_i der einfallenden Welle mit dem Betrag

$$|\mathbf{k}_i| = \frac{2\pi n}{\lambda_i}. \quad (5.6)$$

Hierbei ist n der Brechungsindex des Mediums, der nach der Dispersionsrelation $\lambda_m = \frac{\lambda_0}{n}$ die Wellenlänge im Medium verändert.

Der Streuvektor \mathbf{Q} ist die Differenz $\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ aus dem Wellenvektor \mathbf{k}_i des einfallenden Primärstrahles (Index i : initial) und dem Wellenvektor \mathbf{k}_f des gestreuten Strahles (Index f : final), der mit dem Primärstrahl den Streuwinkel θ einschließt.

Für quasielastische Streuung gilt $|\mathbf{k}_i| \cong |\mathbf{k}_f|$, d.h. dass nur vernachlässigbare Bruchteile der Energie der Sonde auf die Probe oder umgekehrt übertragen werden. Der Betrag des Streuvektors

$$|\mathbf{Q}| = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f| \quad (5.7)$$

ist bis auf den Proportionalitätsfaktor \hbar gleich dem auf die Probe durch den Streuprozess übertragenen Impuls $p = \hbar|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|$ und wird daher ungenauerweise auch häufig Impulsübertrag genannt.

Die Größe des Streuvektors \mathbf{Q} kann für elastische und quasielastische Streuprozesse wie folgt beschrieben werden:

$$|\mathbf{Q}|^2 = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2 = \mathbf{k}_i^2 + \mathbf{k}_f^2 - 2\mathbf{k}_i \mathbf{k}_f \approx 2k_i^2 - 2k_i^2 \cos \theta. \quad (5.8)$$

Mit

$$\cos \theta = 1 - 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (5.9)$$

ergibt sich

$$|\mathbf{Q}|^2 = 4k_i^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (5.10a)$$

oder

$$|\mathbf{Q}| = \frac{4\pi n_D}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (5.10b)$$

Trifft die einfallende elektromagnetische Welle auf ein Streuzentrum j am Ort \mathbf{r}_j im Streuvolumen der Probe, so wird an diesem Streuzentrum ein zeitlich fluktuierendes Dipolmoment induziert. Dieses fluktuierende Dipolmoment wiederum emittiert ebenfalls eine elektromagnetische Welle, deren Amplitude sich nur um einen Faktor α_{if}^j von der einfallenden Welle unterscheidet, so dass gilt

$$\mathbf{E}_j(\mathbf{r}_j, t) = \underline{\underline{\alpha}}_{if}^j \mathbf{n}_0 E_0(\mathbf{r}_j, t) \exp(i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega_i \cdot t)). \quad (5.11)$$

Hierbei ist $\underline{\underline{\alpha}}$ der Polarisierbarkeitstensor und \mathbf{n}_0 ein Einheitsvektor in Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls.

Bei Lichtstreuung wechselwirken die einfallenden elektromagnetischen Wellen mit den energetisch niedrig liegenden Elektronen der Materie. Auch Röntgenstrahlen werden an den Elektronen der Atome gestreut. Neutronen treten mit dem Atomkern in Wechselwirkung. Diese Streuung ist somit von dessen Streu- oder Wirkungsquerschnitt abhängig.

5.2 Dynamische Lichtstreuung

Zur Bestimmung der Translations- und Rotationsdynamik von Kolloidteilchen kann die dynamische Lichtstreuung (DLS) genutzt werden, die auch als Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bezeichnet wird. Über die hiermit bestimmbaren Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizienten sind auch hydrodynamische Radien der Teilchen zugänglich. Meist wird PCS daher zur Größenbestimmung von Teilchen genutzt. Hierfür wird in einem Streuexperiment kohärentes Licht quasielastisch an der Probe gestreut. Die Streustrahlung wird unter einem bestimmten Winkel mit einem Photo-Multiplier oder einer Avalanche-Photodiode detektiert.

Die Kolloidteilchen diffundieren auf Grund Brownscher Bewegung im Dispersionsmedium. Dadurch fluktuiert die gemessene Intensität der Streustrahlung zeitlich um einen Mittelwert $\langle I \rangle$ bei einem festgelegten Streuvektor $Q(\lambda, \theta)$. Der Streuvektor ist abhängig vom Brechungsindex n_D des Dispersionsmittels und lautet

$$|Q| = \frac{4\pi n_D}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (5.12)$$

mit der Vakuumwellenlänge λ bzw. der tatsächlichen Wellenlänge $\frac{\lambda}{n_D}$ im Medium.

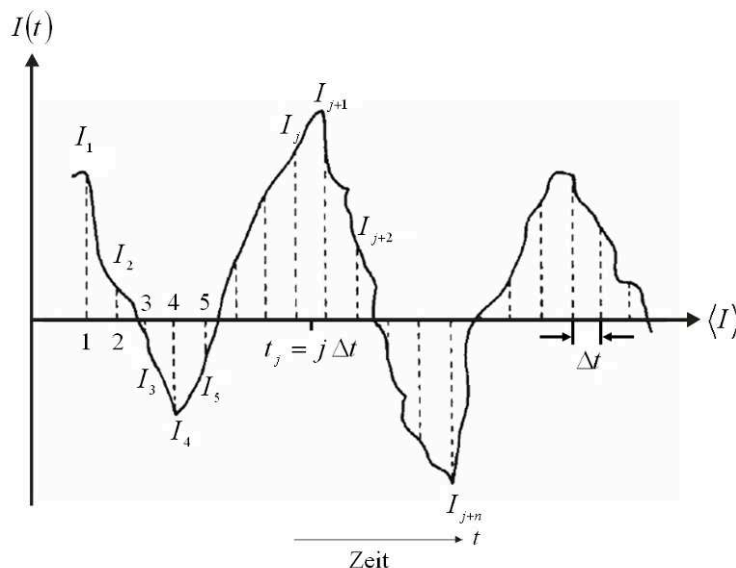


Abbildung 5.2: Die Intensität $I(t)$ fluktuiert durch die Bewegung der Kolloidteilchen in der Dispersion um den Intensitätsmittelwert $\langle I \rangle$. Die Intensität wird in diskreten Zeitintervallen von typischerweise $\Delta t = 10$ ns detektiert.

Für eine statistische Bewegung der Kolloidteilchen ist der Wert für den zeitlichen Mittelwert $\langle I \rangle$ unabhängig von der Startzeit t_0 [48]. Aufgrund dieser Unabhängigkeit von t_0 gilt für den zeitlichen Mittelwert

$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt I(t) \quad (5.13)$$

mit T als der Gesamtzeit über die gemittelt wird. Der Mittelwert wird aussagekräftig, wenn T viel größer als die periodische Fluktuation ist, im Idealfall unendlich. Die Abbildung 5.2 verdeutlicht, dass die Intensität I zum Zeitpunkt t von der Intensität zum Zeitpunkt $t + \tau$ verschieden ist, $I(t + \tau) \neq I(t)$. Wenn aber τ im Grenzfall gegen Null strebt, gilt $I(t) \approx I(t + \tau)$. In diesem Fall korreliert $I(t + \tau)$ mit $I(t)$. Ein Maß für diese Korrelation ist die Autokorrelationsfunktion

$$\langle I(0)I(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt I(t)I(t + \tau). \quad (5.14)$$

Bei großen τ geht diese Korrelation verloren.

Da die Zeitachse in diskrete Zeitintervalle eingeteilt ist, gilt $t = j \Delta t$, $\tau = n \Delta t$, $T = N \Delta t$ und $t + \tau = (j + n) \Delta t$. Aufgrund dieser Diskretisierung können die Gleichungen (5.13) und (5.14) angenähert werden durch

$$\langle I \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_j \quad (5.15a)$$

$$\langle I(0)I(\tau) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_j I_{j+n} . \quad (5.15b)$$

Hierbei ist I_j die Intensität im j -ten Intervall. In einem homodynem Streuexperiment wird mittels eines Digitalkorrelators die Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(Q, t)$

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(t_0)I(t_0 + \tau) \rangle}{\langle I(t_0 + \tau) \rangle^2} \quad (5.16)$$

berechnet, die daher auch homodyne Korrelationsfunktion genannt wird.

Sie fällt mit steigendem τ von $\langle I^2 \rangle$ auf $\langle I \rangle^2$ ab.

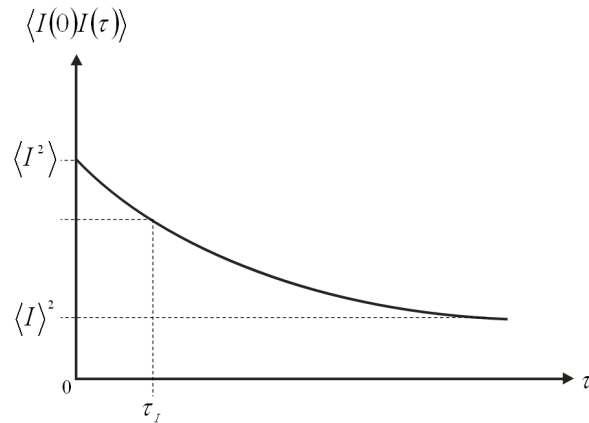


Abbildung 5.3: Die Intensitätsautokorrelationsfunktion $\langle I(0)I(\tau) \rangle$ beginnt bei $\langle I^2 \rangle$. Für Zeiten die im Vergleich zu der Korrelationszeit τ_i viel größer sind, fällt die Intensitätsautokorrelationsfunktion zu $\langle I \rangle^2$ ab.

Für die Auswertung zur Bestimmung der Translations- und Rotationsdynamik von Kolloidteilchen wird die heterodyne Autokorrelationsfunktion

$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle E(t_0)E^*(t_0 + \tau) \rangle}{\langle E(t_0 + \tau)E^*(t_0 + \tau) \rangle}, \quad (5.17)$$

auch Feldautokorrelationsfunktion genannt, verwendet. Dabei ist $E(t)$ das gestreute elektrische Feld am Detektor. Für ergodische Systeme kann die Feldautokorrelationsfunktion über die Siegert-Relation

$$g^{(1)}(t) = \sqrt{g^{(2)}(t) - 1} \quad (5.18)$$

aus der Intensitätsautokorrelationsfunktion berechnet werden. Um interpartikuläre Wechselwirkungen zu vermeiden, werden im Experiment hoch verdünnte Suspensionen vermessen. Ohne interpartikuläre Wechselwirkungen entspricht der Strukturfaktor $S(Q)$ eines Systems dem eines idealen Gases mit $S(Q) \equiv 1$.

Unter diesen Voraussetzungen gilt für die Beziehung zwischen der Korrelationsfunktion und dem Selbstdiffusionskoeffizienten

$$g^{(i)}(t) = \exp(-D_s Q^2 t) = \exp(-\Gamma(Q)t), \quad (5.19)$$

mit $\Gamma(Q) = D_s Q^2$.

Für sphärische Teilchen kann mittels des Selbstdiffusionskoeffizienten der hydrodynamische Durchmesser σ mit der Stokes-Einstein-Beziehung

$$\sigma_{\text{hyd}} = \frac{k_B T}{3\pi D_s \eta} \quad (5.20)$$

berechnet werden. Für polydisperse Systeme mit einer gegebenen Größenverteilung ist die Feldautokorrelationsfunktion aus Gleichung (5.19) nicht mehr als eine einfache Exponentialfunktion darstellbar. Hierbei handelt es sich dann um eine Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen. Die Korrelationsfunktion kann durch

$$g^{(i)}(t) = \int_0^\infty F(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma \quad (5.21)$$

beschrieben werden [49]. Rein mathematisch betrachtet ist die Feldautokorrelationsfunktion $g^{(i)}(t)$ die Laplace-Transformation von $F(\Gamma)$, die über eine Rücktransformation in eine Verteilungsfunktion von Relaxationsraten für die Teilchengrößenbestimmung umgewandelt werden kann.

Kapitel 6

Statische und Dynamische Kleinwinkelstreuexperimente

Die Struktur der Suspensionen spindelförmiger Hämatit-Teilchen ist mit der Röntgenkleinwinkelapparatur an der Beamline ID02 an der ESRF (Grenoble, Frankreich) untersucht worden. Die Formanisotropie der Hämatit-Teilchen wurde in Gegenwart eines extern angelegten Magnetfeldes sichtbar.

Die Experimente wurden an verschiedenen Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit einer typischen Länge von 200 – 450 nm und einem typischen Durchmesser von 50 - 150 nm durchgeführt, die Halbachsenverhältnisse $\nu = 1 - 5$ aufweisen. Die Polydispersität der Teilchen mit einer geometrischen Standardabweichung von $\sigma_d \approx 1.05$ für den Durchmesser und $\sigma_L \approx 1.10$ für die Längsachse ist für anisotrope Teilchen außerordentlich gering.

Durch zweidimensionale Streubilder können Informationen über die Winkelverteilungsfunktionen der Stäbchen als Funktion der magnetischen Flussdichte und der Orientierung eines externen Feldes relativ zum Streuvektor gewonnen werden. Durch simultane winkel- und magnetfeldabhängige Analyse der experimentellen Daten wird die Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Teilchen bestimmt.

Die Diffusion stäbchenförmiger Teilchen wird mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) untersucht. Für stäbchenförmige Teilchen muss sowohl die translatorische als auch die rotatorische Brownsche Bewegung betrachtet werden. Infolge des anisotropen Streuvermögens der Teilchen ist durch Polarisationsanalyse sowohl der translatorische als auch der rotatorische Diffusionskoeffizient zugänglich. Beide Größen werden anhand der ersten Kumulanten der Feldautokorrelationsfunktionen bestimmt. Wenn die Teilchendimension mit der Wellenlänge der Sonde vergleichbar ist, zeigt sich in der Winkelabhängigkeit der Kumulanten der depolarisierten Feldautokorrelationsfunktion eine Kopplung von rotatorischer und translatorischer Diffusion [12].

Die translatorische Diffusion im Magnetfeld ausgerichteter Teilchen wurde an der Beamline ID10A der ESRF untersucht.

6.1 Statische Kleinwinkelstreuexperimente

Eine Spindel kann als ein Rotationskörper resultierend aus zwei sich schneidenden Kreisen mit dem Radius R_0 beschrieben werden.

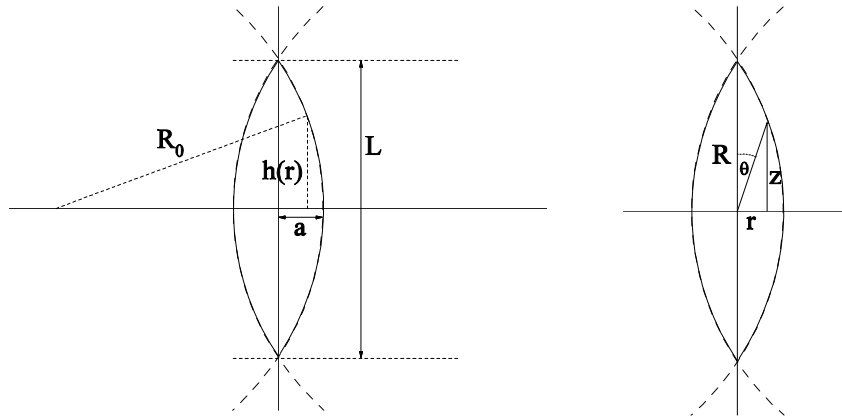


Abbildung 6.1: Eine Spindel als Rotationskörper aus zwei sich schneidenden Kreisen. Das Halbachsenverhältnis ist bestimmt durch den Radius a in der äquatorialen Ebene und dem Krümmungsradius R_0 des generierenden Kreisbogens.

Bei dieser Betrachtung ist a der Spindelradius in der äquatorialen Ebene senkrecht zu der Rotationsachse im Schwerpunkt bei $z = 0$ und L sei die Länge der Spindel. Der Krümmungsradius R_0 des so erzeugten Bogens ergibt sich somit nach dem Satz des Pythagoras als

$$(R_0)^2 = \left(\frac{L}{2}\right)^2 + (R_0 - a)^2. \quad (6.1)$$

Der Durchmesser der Spindel σ ist somit durch

$$\sigma = 2a \quad (6.2)$$

gegeben. Dadurch ist der Krümmungsradius R_0 letztendlich durch

$$R_0 = \frac{L^2 + \sigma^2}{4\sigma} \quad (6.3)$$

definiert.

Infolgedessen ergibt sich aus dem Krümmungsradius R_0 und dem Spindeldurchmesser σ das Halbachsenverhältnis ν als

$$\nu = \frac{L}{\sigma} = \left(\frac{4R_0}{\sigma} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6.4)$$

Aus Gleichung (6.4) ist ersichtlich, dass die Spindel bei dem Radius $R_0 = \frac{\sigma}{2}$ in eine Kugel übergeht, da für diesen Grenzfall $\nu \rightarrow 1$ gilt.

Die Streufunktion, also der Partikelformfaktor $P(\mathbf{Q})$ einer Spindel, ist in Zylinderkoordinaten gegeben durch

$$P(\mathbf{Q}) = \left[\frac{1}{V} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{\frac{L}{2}} \int_0^{2\pi} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}) r(z) d\varphi dr dz \right]^2. \quad (6.5)$$

Hier bewirkt die Normierung auf das Teilchenvolumen V , dass $\lim_{Q \rightarrow 0} P(\mathbf{Q}) = 1$ gilt. Der Phasenfaktor $\exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R})$, mit \mathbf{R} als der Abstandsvektor eines Volumenelements von dem Schwerpunkt der Spindel, kann als $\exp(i|\mathbf{Q}||\mathbf{R}|\cos\gamma)$ formuliert werden, wobei $\gamma = \angle(\mathbf{Q}, \mathbf{R})$ der zwischen dem Streuvektor \mathbf{Q} und dem Ortsvektor \mathbf{R} des Volumenelements $dV = r d\varphi dr dz$ eingeschlossene Winkel ist. Die Richtung $\hat{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$, ausgedrückt in Winkelkoordinaten, sei $\Omega_{\mathbf{Q}} = (\vartheta_{\mathbf{Q}}, \varphi_{\mathbf{Q}})$ und die Richtung $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/|\mathbf{R}|$, ausgedrückt in Winkelkoordinaten, sei $\Omega_{\mathbf{R}} = (\vartheta_{\mathbf{R}}, \varphi_{\mathbf{R}})$. Für γ gilt nach dem Additionstheorem der Kugelflächenfunktionen die Beziehung

$$\cos\gamma = \cos\vartheta_{\mathbf{Q}} \cos\vartheta_{\mathbf{R}} + \sin\vartheta_{\mathbf{Q}} \sin\vartheta_{\mathbf{R}} \cos(\varphi_{\mathbf{Q}} - \varphi_{\mathbf{R}}). \quad (6.6)$$

Dadurch kann der Phasenfaktor aus Gleichung (6.5) mit $Q = |\mathbf{Q}|$ und $R = |\mathbf{R}|$ als

$$\exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}] = \exp[iQR(\cos\vartheta_{\mathbf{Q}} \cos\vartheta_{\mathbf{R}} + \sin\vartheta_{\mathbf{Q}} \sin\vartheta_{\mathbf{R}} \cos(\varphi_{\mathbf{Q}} - \varphi_{\mathbf{R}}))] \quad (6.7)$$

formuliert werden.

Die Werte für $\cos \vartheta_{\mathbf{R}}$ und $\sin \vartheta_{\mathbf{R}}$ können gemäß der in Abbildung 6.1 rechts dargestellten Weise mittels der Höhe z und dem Abstand r zur Rotationsachse ausgedrückt werden als

$$\cos \vartheta_{\mathbf{R}} = \frac{z}{R} \quad \text{und} \quad \sin \vartheta_{\mathbf{R}} = \frac{r}{R}. \quad (6.8)$$

Daraus ergibt sich für den Phasenfaktor

$$\exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}] = \exp[iQ(z \cos \vartheta_{\mathbf{Q}} + r \sin \vartheta_{\mathbf{Q}} \cos(\varphi_{\mathbf{Q}} - \varphi_{\mathbf{R}}))], \quad (6.9)$$

und für die Streufunktion

$$P(|\mathbf{Q}|, \vartheta_{\mathbf{Q}}) = \left[\frac{1}{V} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{r(z)} \int_0^{2\pi} r \exp[iQ(z \cos \vartheta_{\mathbf{Q}} + r \sin \vartheta_{\mathbf{Q}} \cos(\varphi_{\mathbf{Q}} - \varphi_{\mathbf{R}}))] d\varphi_{\mathbf{R}} dr dz \right]^2. \quad (6.10)$$

Der letztere Ausdruck kann faktorisiert werden zu

$$P(Q, \vartheta_{\mathbf{Q}}) = \left[\frac{1}{V} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \exp[iQz \cos \vartheta_{\mathbf{Q}}] \int_0^{r(z)} r \int_0^{2\pi} \exp[iQ \sin \vartheta_{\mathbf{Q}} \cos(\varphi_{\mathbf{Q}} - \varphi_{\mathbf{R}})] d\varphi_{\mathbf{R}} dr dz \right]^2. \quad (6.11)$$

Die Integration über $\varphi_{\mathbf{R}}$ liefert

$$P(Q, \vartheta_{\mathbf{Q}}) = \left[\frac{1}{V} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \exp[iQz \cos \vartheta_{\mathbf{Q}}] \int_0^{r(z)} r 2\pi J_0(Qr \sin \vartheta_{\mathbf{Q}}) dr dz \right]^2. \quad (6.12)$$

$J_0(Qr \sin \vartheta_{\mathbf{Q}})$ bezeichnet die zylindrische Besselfunktion erster Ordnung. Aus Abbildung 6.1

kann leicht die obere Grenze für den Radius r als Funktion der Höhe z als

$$r(z) = a - R_0 \pm \sqrt{R_0^2 - z^2} \quad (6.13)$$

für den rechten bzw. linken limitierenden Bogen der Spindel abgeleitet werden. In der Annahme, dass die Spindel durch eine Drehung um die z -Achse generiert wird, kann die Integration über dr vollzogen werden und man erhält für diese

$$P(\mathbf{Q}, \vartheta_{\mathbf{Q}}) = \left[\frac{2\pi}{V} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \exp[iQz \cos \vartheta_{\mathbf{Q}}] \times \frac{\left(a - R_0 (R_0^2 - z^2)^{\frac{1}{2}} \right)}{Q \sin \vartheta_{\mathbf{Q}} \left(a - R_0 (R_0^2 - z^2)^{\frac{1}{2}} \right)} \times J_1 \left(Q \sin \vartheta_{\mathbf{Q}} \left(a - R_0 (R_0^2 - z^2)^{\frac{1}{2}} \right) \right) dz \right]^2. \quad (6.14)$$

Da der Integrand aus Gleichung (6.14) eine gerade Funktion in Abhängigkeit von z ist, d.h. $f(z) = f(-z)$, kann die Fourier-Transformation durch Fourier-Kosinus-Transformation ersetzt werden

$$P(\mathbf{Q}, \vartheta_{\mathbf{Q}}) = \left[\frac{4\pi}{V} \int_0^{\frac{L}{2}} \cos[Qz \cos \vartheta_{\mathbf{Q}}] \times \frac{\left(a - R_0 (R_0^2 - z^2)^{\frac{1}{2}} \right)}{Q \sin \vartheta_{\mathbf{Q}} \left(a - R_0 (R_0^2 - z^2)^{\frac{1}{2}} \right)} \times J_1 \left(Q \sin \vartheta_{\mathbf{Q}} \left(a - R_0 (R_0^2 - z^2)^{\frac{1}{2}} \right) \right) dz \right]^2. \quad (6.15)$$

Die Integration in Gleichung (6.15) kann numerisch mittels eines adaptiven Gauss-Kronrod-Algorithmus gelöst werden. Das Volumen V der Teilchen kann unter der Bedingung $a = \sigma/2 \leq R_0$ analytisch aus dem Integral

$$V = \int_{-(2R_0-a^2)^{\frac{1}{2}}}^{(2R_0-a^2)^{\frac{1}{2}}} \pi \left(a - R_0 + (R_0^2 - z^2)^{\frac{1}{2}} \right)^2 dz \quad (6.16)$$

als

$$V = \frac{2\pi}{3} \left([3R_0^2 - 2aR_0 + a^2] (a(2R_0 - a))^{\frac{1}{2}} + 3[aR_0^2 - R_0^3] \arcsin \left(\frac{a(2R_0 - a)^{\frac{1}{2}}}{R_0} \right) \right) \quad (6.17a)$$

bestimmt werden, oder anders ausgedrückt mittels dem Halbachsenverhältnis ν und dem Spindeldurchmesser σ mit den Identitäten $\nu\sigma/2 = (a(2R_0 - a))^{\frac{1}{2}}$ und $R_0 = (1 + \nu^2)/4\sigma$ als

$$V = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\sigma^3}{8} \nu \left(\frac{3}{4} (1 - \nu^2)^2 - \nu^2 \right) + \frac{3\sigma^2}{32} (1 + \nu^2)^2 \left(1 - \frac{1}{2} (1 + \nu^2) \right) \arcsin \left(\frac{2\nu}{1 + \nu^2} \right) \right). \quad (6.17b)$$

Aus diesem Ausdruck ist zu erkennen, dass dieser bei der Annäherung an den Grenzwert $a \rightarrow R_0$, d.h. $\nu \rightarrow 1$ in das Volumen einer Kugel mit $V = 4\pi R_0^3/3 = 4\pi a^3/3$ übergeht.

Bei einem realen Experiment muss zudem die Polydispersität der Probe berücksichtigt werden. Zur Beschreibung der Polydispersität der Äquatorialdurchmesser wird eine Schulz-Flory-Verteilung

$$c(\sigma, \sigma_0, Z) = \frac{1}{\Gamma(Z+1)} \left(\frac{Z+1}{\sigma_0} \right)^{Z+1} \sigma^Z \exp \left(-\frac{Z+1}{\sigma_0} \sigma \right) \quad (6.18)$$

als normalisierte Verteilung zugrunde gelegt.[50][51]

In diesem Fall ergibt sich für die Streuintensität für ein System bestehend aus polydispersen Spindeln der Ausdruck

$$P(\mathbf{Q}, \vartheta_Q, \sigma_0, Z, \nu) = \frac{1}{\langle V^2 \rangle} \int_0^\infty c(\sigma, \sigma_0, Z) V^2(\sigma, \nu) P(Q, \vartheta_Q, \sigma, \nu) d\sigma, \quad (6.19)$$

wonach die von einem Teilchen gestreute Intensität mit dem Quadrat seines Volumens gewichtet ist. Wiederum bewirkt hier der Faktor $1/\langle V^2 \rangle$ das asymptotische Verhalten für den Formfaktor in Vorwärtsstreuung, d.h. $P(Q \rightarrow 0) = 1$ mit

$$\langle V^2(\sigma_0, Z, \nu) \rangle = \int_0^\infty c(\sigma, \sigma_0, Z) V^2(\sigma, \nu) d\sigma. \quad (6.20)$$

Mit der Schulz-Flory-Verteilung erhält man den Ausdruck

$$\langle V^2(\sigma_0, Z, \nu) \rangle = \frac{1\Gamma(Z+7)}{9216\Gamma(Z+2)} \frac{1}{(Z+1)^5} \pi^2 \sigma^6 \left[3 \arcsin\left(\frac{2\nu}{1+\nu^2}\right) (\nu^6 + \nu^4 - \nu^2 - 1) - 2(3\nu^5 + 2\nu^3 + 2\nu) \right]^2 \quad (6.21)$$

für den Normierungsfaktor $\langle V^2 \rangle$.

Bei der Annahme eines konstanten Halbachsenverhältnisses $\nu = L/\sigma$ kann die Streufunktion eines gegebenen Spindeldurchmessers $\sigma = 2a$ und eines Halbachsenverhältnisses ν von einer Masterkurve $P(\mathbf{Q} \cdot \sigma, \nu, \vartheta_Q)$ abgeleitet werden. Für eine effektive Berechnung der Streufunktion wurde die numerische Integration mittels einer cubic-spline Interpolation von der Masterkurve in einer „lookup“ Tabelle durchgeführt. Die Berechnung dieser Interpolationstabelle ist lediglich einmal für die gegebenen Parameter ν und ϑ_Q erforderlich.

6.1.1 Asymptotisches Verhalten der Streufunktion

Für ausreichend große Halbachsenverhältnisse folgt die Streufunktion einem asymptotischen Potenzgesetz $P(Q, \vartheta_Q = 0) \propto Q^{-6}$ für $\hat{\mathbf{Q}}$ parallel zu der Rotationsachse und $P(Q, \vartheta_Q = \pi/2) \propto Q^{-4}$ für $\hat{\mathbf{Q}}$ senkrecht zur Rotationsachse (siehe Abbildung 6.2).

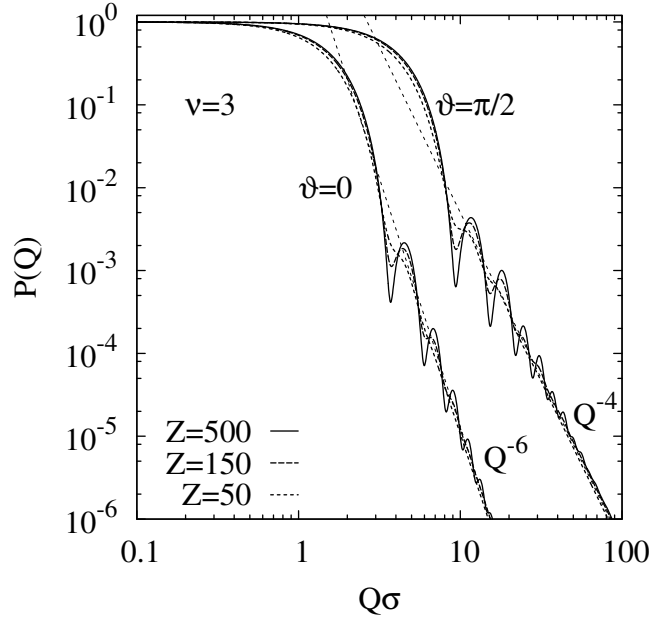


Abbildung 6.2: Streufunktionen für spindelförmige Teilchen mit einem konstanten Halbachsenverhältnis ν unter Berücksichtigung einer Schulz-Flory Größenverteilungsfunktion für Durchmesser und Länge. Die Teilchen sind parallel ($\vartheta_Q = 0$) und senkrecht ($\vartheta_Q = \pi/2$) zu der Rotationsachse ausgerichtet. Die Schulz-Flory Parameter $Z = 50, 150, 500$ entsprechen der relativen Polydispersität von $p = 0.14, 0.08, 0.04$. Im Porod-Bereich werden die asymptotischen Potenzgesetze $P(Q, \vartheta_Q = 0) \propto Q^{-6}$ für die Rotationsachse der Spindel parallel zu $\hat{\mathbf{Q}}$ und $P(Q, \vartheta_Q = \pi/2) \propto Q^{-4}$ senkrecht zu $\hat{\mathbf{Q}}$ erhalten.

Eine Spindel mit dem Durchmesser σ und einem Halbachsenverhältnis $\nu = 1$ ist offensichtlich identisch zu einer Kugel mit dem Durchmesser σ . Das asymptotische Potenzgesetz für eine Kugel hingegen lautet $P(Q) \propto Q^{-4}$. Deswegen sollte demnach der Exponent n des asymptotischen Potenzgesetzes des Spindelformfaktors $P(Q, \vartheta_Q = 0) \propto Q^n$ von $n = -4$ für $\nu = 1$ nach $n = -6$ für $\nu \rightarrow \infty$ abfallen.

Der Abfall des Exponenten n des asymptotische Potenzgesetzes $P(Q, \vartheta_Q = 0)$ für ein gegebenes Halbachsenverhältnis ν kann heuristisch mittels einer gestreckten Exponentialfunktion

$$n = -6 + 2 \exp(-\alpha(\nu - 1)^\beta) \quad (6.22)$$

mit den Parametern $\alpha = 1.555 \pm 0.005$ und $\beta = 0.855 \pm 0.004$, repräsentiert durch die schwarze Linie in Abbildung 6.3, approximiert werden.

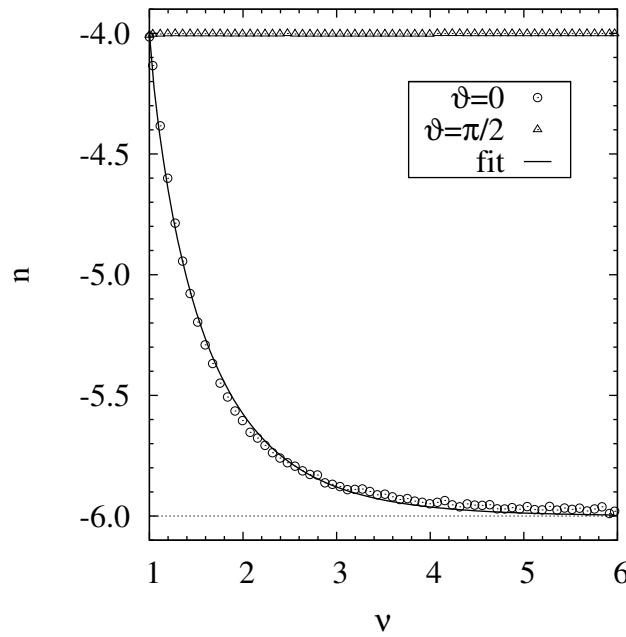


Abbildung 6.3: Verlauf des Exponenten des asymptotischen Potenzgesetzes $P(Q, \vartheta_Q) \propto Q^n$ für die Rotationsachse parallel zu $\hat{Q}(\vartheta_Q = 0)$ und senkrecht zu $\hat{Q}(\vartheta_Q = \pi/2)$ in Abhängigkeit zum Halbachsenverhältnis ν .

Potenzgesetze $I \propto Q^n$ mit Exponenten $n < -4$ sind bekannt für konvexe Objekte mit Kanten, z. B. Linsen.[53]

6.1.2 Orientierungsverteilungsfunktion der Teilchen

In einer verdünnten Suspension, ohne Wechselwirkungen zwischen benachbarten Teilchen und ohne externes Magnetfeld, kommt es zu einer zufälligen Orientierung der Teilchen bezüglich des Streuvektors \mathbf{Q} . Die gemessene Intensität ist dann ein Mittel aller Teilchenorientierungen, d.h.

$$P(Q, \sigma_0, Z, \nu) = \frac{1}{2} \int_0^\pi P(Q, \vartheta_Q, \sigma_0, Z, \nu) \sin \vartheta_Q d\vartheta_Q. \quad (6.23)$$

Da die Streufunktion π -periodisch ist, d.h. $(P(Q, \vartheta_Q, \sigma_0, Z, \nu) = P(Q, \pi - \vartheta_Q, \sigma_0, Z, \nu))$, genügt es, die Integration aus Gleichung (6.23) in den Grenzen $0 < \vartheta_Q < \pi/2$ durchzuführen.

Für eine effiziente Winkelintegration wird einmal eine zweidimensionale lookup-Tabelle für den Formfaktor $P(Q, \vartheta_Q, \sigma_0, Z, \nu)$ einer Spindel für einen neuen Satz der Parameter σ_0, Z und ν generiert. Die Interpolation zwischen den berechneten Stützstellen wird wiederum mittels einer cubic-spline Interpolation, jeweils für den Betrag des Streuvektors Q und die Neigung der Teilchenrotationsachse, im Bezug zur Richtung des Streuvektors $\hat{\mathbf{Q}}$ durchgeführt.

In einem magnetischen Feld richten sich die Teilchen, wie auch stäbchenförmige Goethit-Teilchen [9], senkrecht zu dem angelegten Magnetfeld aus. Dies kann anhand der Streubilder in Abbildung 6.4 bei Vorhandensein eines externen Magnetfeldes nachvollzogen werden.

Bei Abwesenheit eines externen Magnetfeldes erzeugt ein Ensemble von statistisch orientierten Teilchen ein radialsymmetrisches Streubild. Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes das senkrecht zum Primärstrahl, d.h. parallel zu Q_x orientiert ist, entsteht ein signifikant anisotropes Streubild. Das Streubild ist in Feldrichtung gestreckt. Eine Streckung im \mathbf{Q} -Raum bedeutet, dass die kurze Dimension der Teilchen parallel zu Q_x orientiert ist. Daher ist die Längsachse der Stäbchen senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtet. Eine Orientierung senkrecht zum externen Magnetfeld kommt ebenso durch ein Ensemble von Teilchen, das um eine Achse senkrecht zur Längsachse der Teilchen rotiert, zustande, d.h. die Enden der Teilchen beschreiben einen Kreisumfang (siehe Abbildung 6.6). Bei Anwesenheit eines externen Magnetfeldes parallel zum Primärstrahl wird die kreisförmige Symmetrie solch eines Ensembles im Streubild (siehe Abbildung 6.4 c)) sichtbar.

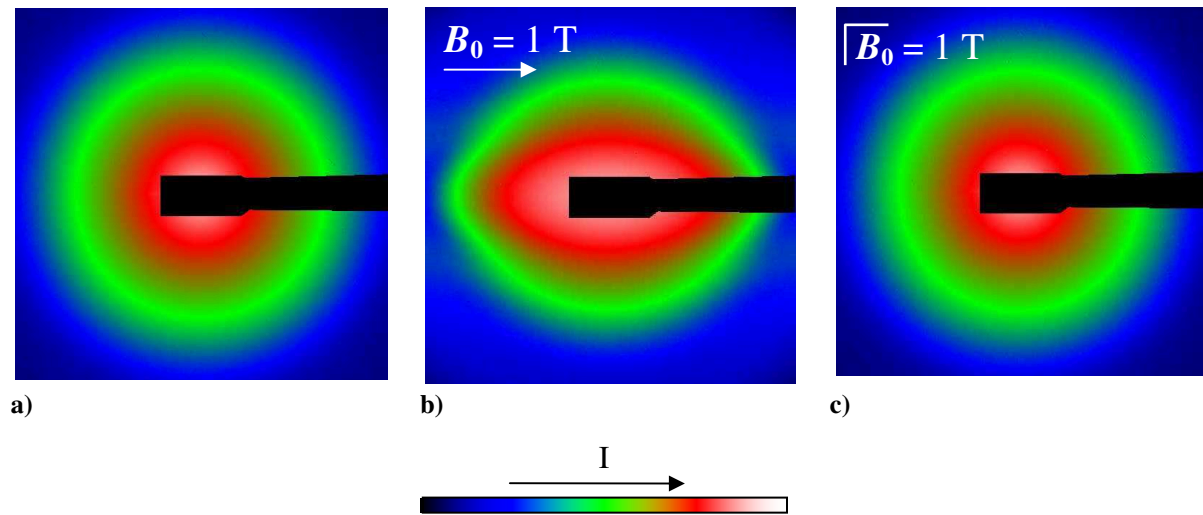


Abbildung 6.4: Streuintensitäten von spindelförmigen Teilchen **a)** in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes, in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes **b)** senkrecht zum Primärstrahl und **c)** parallel zum Primärstrahl. In beiden Fällen **b)** und **c)** beträgt die magnetische Flussdichte $B_0 = 1 \text{ T}$. Die isotrope Streuintensität **a)** zeigt eine zufällige Orientierung der Teilchen, dahingehend zeigt die horizontal gestreckte Streuintensität **b)** eine Orientierung der kurzen Teilchendimension der Teilchen in Feldrichtung. Die lange Dimension der Teilchen ist senkrecht zum angelegten externen Magnetfeld orientiert.

Die Entwicklung der Anisotropie vom Betrag der Feldstärke für Feldrichtungen parallel und senkrecht zum Primärstrahl ist in Abbildung 6.5 gezeigt.

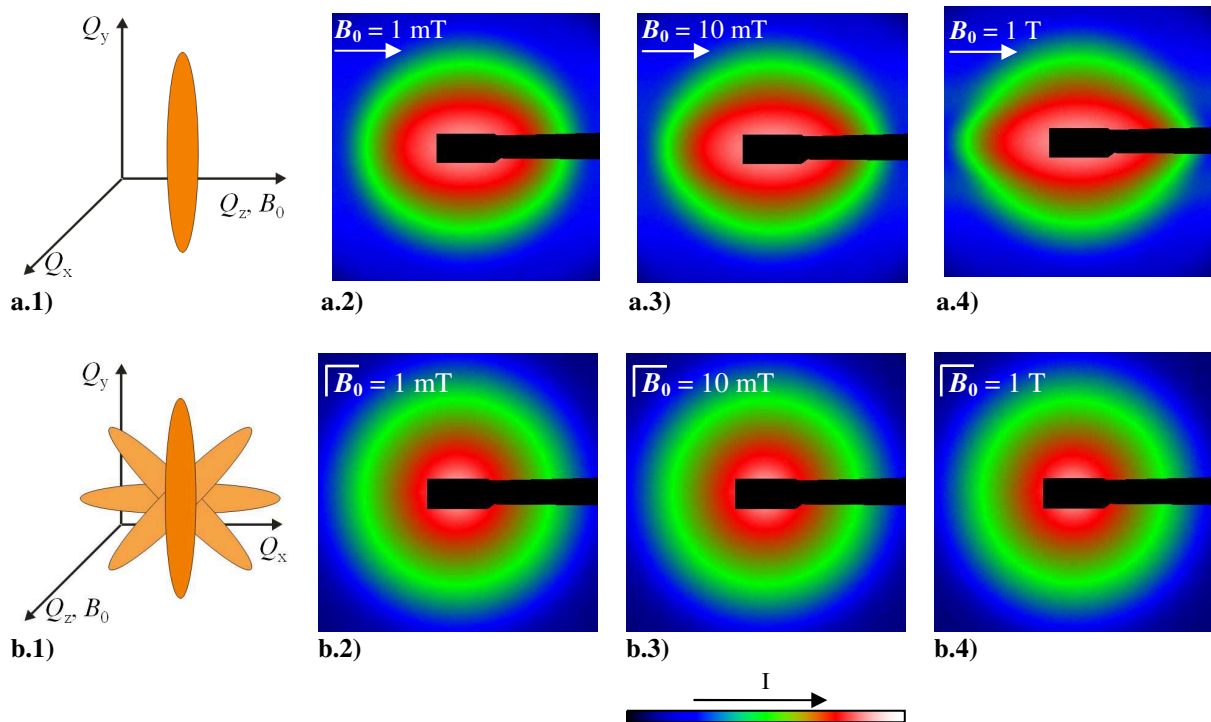


Abbildung 6.5: Entwicklung der Anisotropie vom Betrag der Feldstärke für Feldrichtungen **a)** senkrecht und **b)** parallel zum Primärstrahl.

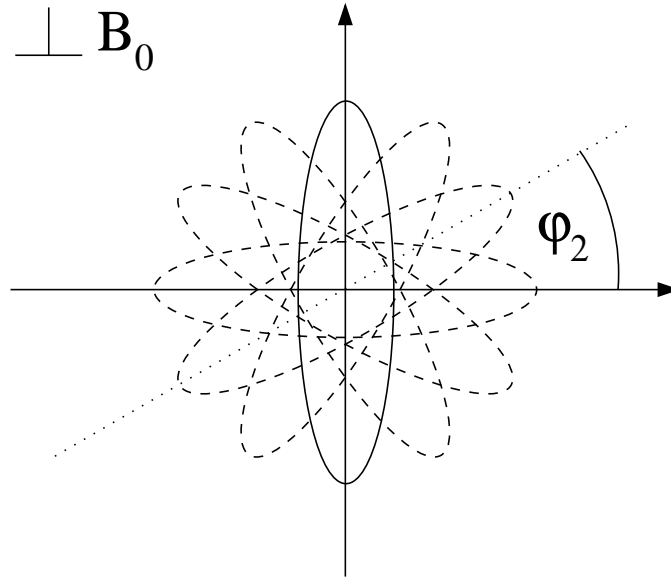


Abbildung 6.6: Ensemble elongierter Teilchen mit einer Rotationsachse senkrecht zu einem Magnetfeld. Die Rotationsachsen sind zufällig zwischen $\varphi = 0 \dots 2\pi$ senkrecht zur Feldrichtungsebene verteilt.

Nun soll $\Omega_p = (\vartheta_p, \varphi_p)$ die Teilchenorientierung in Bezug zu der Richtung des externen Magnetfeldes \hat{B}_0 und zu $\Omega_Q = (\vartheta_Q, \varphi_Q)$ bezeichnen.

Das Potential eines länglichen Teilchens in einem externen Magnetfeld mit der Flussdichte B ist gegeben durch [52]

$$V_p(\vartheta_p) = -\mu B \cos \vartheta_p - \frac{V \Delta \chi B^2}{2\mu_0} \cos^2 \vartheta_p. \quad (6.24)$$

Hierbei bezeichnet μ_0 die magnetische Feldkonstante und μ das magnetische Moment des Teilchens. Die potentielle Energie ist einzig von der Neigung bezüglich der Feldrichtung ϑ_p abhängig und unabhängig vom Eulerschen Winkel φ_p . In der Gleichung (6.24) bezeichnet μ das magnetische Moment der Teilchen und $\Delta \chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ die Differenz der magnetischen Suszeptibilitäten der Teilchen längs χ_{\parallel} und quer χ_{\perp} zur Teilchenachse. Eine bevorzugte Orientierung der Teilchenachse senkrecht zur Richtung des angelegten magnetischen Feldes kann nur mit $\Delta \chi < 0$ erreicht werden.

Die ODF wird mittels eines Boltzmann-Ansatzes beschrieben.

$$P(B, \cos \vartheta_p) = \frac{\exp\left(-\frac{V_i(B, \cos \vartheta_p)}{k_B T}\right)}{\int_{-1}^1 \exp\left(-\frac{V_i(B, \cos \vartheta_p)}{k_B T}\right) d \cos \vartheta_p}, \quad (6.25)$$

wobei die Zustandssumme $Z = \int_{-1}^1 \exp\left(-\frac{V_i(B, \cos \vartheta_p)}{k_B T}\right) d \cos \vartheta_p$ die Normierung der ODF bewirkt.

Da der Beitrag $\Delta\chi < 0$ proportional zum Quadrat der Flussdichte ist, wird bei großen Magnetfeldern dieser Beitrag dominieren und zu einer Ausrichtung der Teilchenachse senkrecht zum externen Feld führen. Für große Flussdichten geht daher die ODF in eine Delta-Funktion $f(\vartheta_p) = \delta(\pi/2)$ über.

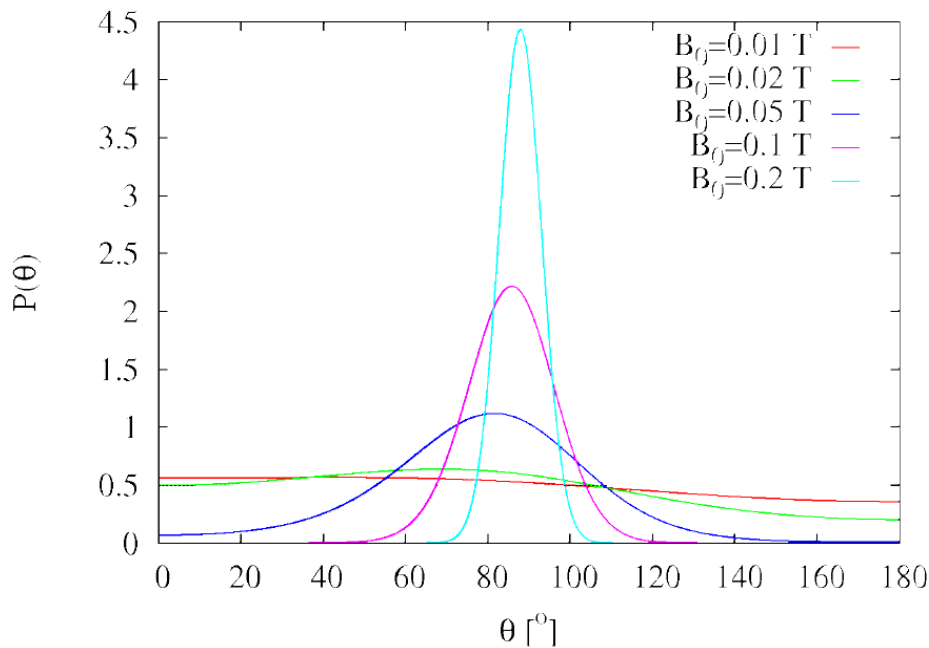


Abbildung 6.7: Darstellung der Boltzmann-Verteilung (Gl. 6.25). Mit zunehmender äußerer Feldstärke bildet sich eine deltaförmige Verteilungsfunktion aus. Bereits bei wenigen zehn Millitesla ist eine deutliche Ausrichtung zum externen Feld erkennbar.

Die Rotation um die kurze Teilchenachse, beschrieben durch den Eulerschen Winkel φ_p , nimmt keinen Einfluss auf das Potential eines Teilchens im externen Feld. Die Verteilung ist dann im Bezug auf φ_p zufällig. Man erhält $f(\pi/2, \varphi_p) = 1/(2\pi)$.

Im generellen Fall ist $f(\vartheta_p, \varphi_p)$ die normalisierte Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) der Teilchen in Beziehung zu der Feldrichtung. Die Streuintensität kann dann für ein Ensemble von Teilchen mit dem mittleren Durchmesser $\sigma_0 = \langle \sigma \rangle$, dem Schulz-Flory-Parameter Z und dem Halbachsenverhältnis als Funktion vom Eulerschen Winkel ϑ_Q beschrieben werden als

$$P(Q, \vartheta_Q, \sigma_0, Z, \nu) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\vartheta_p, \varphi_p) \times P(Q, \gamma(\vartheta_p, \vartheta_Q, \varphi_p), \sigma_0, Z, \nu) \times \sin \vartheta_p d\vartheta_p d\varphi_p \quad (6.26)$$

mit

$$\gamma(\vartheta_p, \vartheta_Q, \varphi_p) = \arccos[\cos \vartheta_Q \cos \vartheta_p + \sin \vartheta_Q \sin \vartheta_p \cos(\varphi_p)] \quad (6.27)$$

als den eingeschlossenen Winkel zwischen der Längsachse des Teilchens und dem Streuvektor $\hat{\mathbf{Q}}$. Die Wahl des Eulerschen Winkels φ_Q ist beliebig bedingt durch die zylindrische Symmetrie des Systems.

Für ausreichend große Flussdichten und negative magnetische Anisotropie erhält man für die ODF

$$f(\vartheta_p, \varphi_p) = \frac{1}{2\pi} \delta\left(\frac{\pi}{2} - \vartheta_p\right). \quad (6.28)$$

6.1.3 SAXS-Experimente

Die SAXS-Experimente wurden an der Beamline ID02 am ESRF in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Die wässrigen Suspensionen der spindelförmigen Hämatit-Teilchen wurden jeweils in einer abgeschmolzenen Quarzkapillare mit einem Durchmesser von 1.5 mm vermessen. Die Experimente wurden mit einer Energie von 12 keV, was einer Wellenlänge des Primärstrahls von $\lambda_i = 0.995 \text{ \AA}$ entspricht, durchgeführt. Der Detektorabstand betrug 10 m. Das Magnetfeld wurde mittels magnetischer Probenumgebung der Beamline ID02 bestehend aus Seltenerdpermanentmagneten mit einstellbarem Polabstand realisiert. Zwei verschiedene Sätze an Magneten erlauben es, Flussdichten bis 1.46 T senkrecht bzw. bis 1.3 T parallel zum Primärstrahl anzulegen. Eine hohe Homogenität des Magnetfeldes im ausgeleuchteten Probevolumen wurde durch eine erheblich größere Polfläche gegenüber dem Primärstrahl von $200 \times 200 \text{ \mu m}$ und dem Kapillardurchmesser (1.5 mm) gewährleistet.

Die gestreute Intensität, detektiert über eine mit Glasfaser angekoppelte FReLoN Kodak CDD-Kamera, wurde mittels Standardverfahren korrigiert. Hierbei wird parasitäre Streuung durch Messung einer leeren Kapillare, elektronisches Rauschen des Detektors durch Dunkelaufnahmen korrigiert. Die unterschiedliche Detektionseffizienz der Pixels wurde mittels Division durch das inkohärente Streusignal eines isotropen Streuers (Flatfield) korrigiert. Die korrigierten, zweidimensionalen Daten wurden in Sektoren im Abstand von 5° mit einer Akzeptanz von $\pm 1^\circ$ gemittelt.

Aufgrund der Symmetrie (zwei orthogonale Spiegelebenen) können jeweils symmetrisch äquivalente Sektoren $(\vartheta_Q, -\vartheta_Q, \pi - \vartheta_Q, 2\pi - \vartheta_Q)$ gemittelt werden. Man erhält schließlich 19 Sektoren $(\vartheta_Q = 0^\circ, 5^\circ, \dots, 85^\circ, 90^\circ)$ mit $\Delta\vartheta_Q = \pm 1^\circ$.

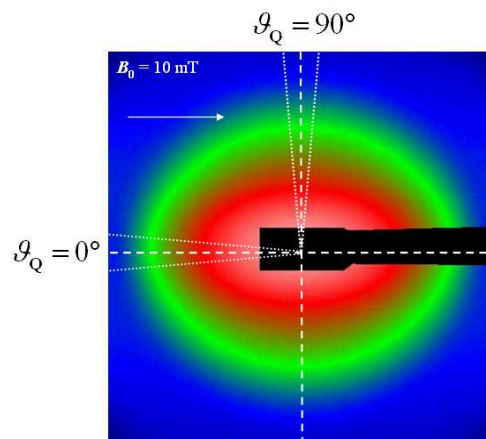


Abbildung 6.8: Einteilung der zweidimensionalen Streubilder in Sektoren im Abstand von 5° mit einer Akzeptanz von $\pm 1^\circ$.

6.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Aus der Falschfarbendarstellung in Abbildung 6.4 ist unmittelbar ersichtlich, dass sich die Teilchen in Anwesenheit eines externen Feldes ausrichten. Das isotrope Streubild ohne Feld wird zu einer zylindrischen Symmetrie in Anwesenheit eines Feldes verzerrt. Ist die Feldrichtung senkrecht zum Primärstrahl, zeigt die Streckung im \mathbf{Q} -Raum die Richtung der kurzen Teilchenachse an. Ist das externe Feld parallel zum Primärstrahl angelegt, sind die Längsachsen der Teilchen zufällig in einer Ebene senkrecht zur Strahlrichtung ausgerichtet. Daher ist die erhaltene Streuung radialsymmetrisch. Magnetische Flussdichten von wenigen Millitesla sind ausreichend um eine Ausrichtung der Teilchen herbeizuführen. Zur Analyse der Streuung dieser formanisotropen Teilchen wurden die Daten in Anwesenheit der maximal zur Verfügung stehenden Flussdichte $B_0 = 1.46 \text{ T}$ verwendet. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit wurde eine deltaförmige ODF gemäß Gleichung (6.28) erhalten. Die Streuintensität und der Fit gemäß Gleichung (6.26) sind in Abbildung 6.9 für ausgewählte Sektoren dargestellt.

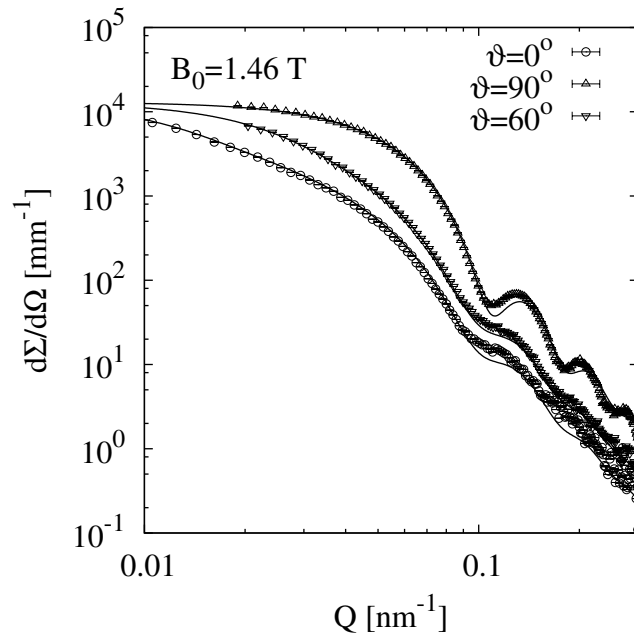


Abbildung 6.9: Sektormittlung der Streuintensität für verschiedene Winkel $\vartheta_Q = \angle(\mathbf{B}_0, \hat{\mathbf{Q}})$ zu dem extern angelegten Feld $B_0 = 1.46 \text{ T}$ senkrecht zum Primärstrahl. Die Linien repräsentieren die Anpassung mittels eines Simultanfits für Sektoren, die bei $\vartheta_Q = 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ, \dots, 90^\circ$ zentriert sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier Sektoren $\vartheta_Q = 0^\circ$, $\vartheta_Q = 60^\circ$ und $\vartheta_Q = 90^\circ$ dargestellt.

Das vergleichsweise einfache Modell unter der Annahme eines konstanten Halbachsenverhältnisses ν und einer größenunabhängigen ODF beschreibt die experimentellen Daten gut. Speziell für Teilchen mit einem großen Halbachsenverhältnis lassen sich die Streudaten ausgerichteter Teilchen besser mit dem Modell von spindelförmigen Teilchen als mit dem einfacheren Model von ellipsoidaler Teilchen beschreiben. Auch aus den TEM-Aufnahmen ist ein linsenförmiger Querschnitt deutlich zu erkennen. In externen Feldern differiert das Potential für Teilchen verschiedener Größenklassen: kleine Flussdichten sind ausreichend, um große Teilchen auszurichten, wohingegen große Flussdichten erforderlich sind, um kleine Teilchen auszurichten. In ausreichend großen Flussdichten weit oberhalb der einsetzenden Anisotropie der Streubilder kann man davon ausgehen, dass die gesamte Population ausgerichtet ist. Deshalb sind die bei maximaler Flussdichte gesammelten Daten besonders für die Untersuchung topologischer Aspekte geeignet.

Für Teilchen, die in Gegenwart steigender Phosphat-Ionen präpariert wurden, erhält man ein ansteigendes Halbachsenverhältnis ν . Die aus den Streubildern ausgewerteten topologischen Parameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Optimierte Parameter erhalten aus den SAXS-Experimenten mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen.

Probe	$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ [$\cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	σ [nm]	Z [-]	ν [-]	P [-]
G1	4.0	80 ± 1	64 ± 1	5.0_2	0.124_1
G6	3.5	97 ± 1	105 ± 2	4.7_2	0.097_1
G2	3.0	126 ± 1	77 ± 1	3.8_2	0.113_1
G7	2.5	101 ± 1	165 ± 2	3.5_2	0.0776_5
G3	2.0	114 ± 1	126 ± 2	3.1_2	0.089_1
G4	1.0	94 ± 1	150 ± 3	2.8_1	0.081_1
G5	0.0	134 ± 1	58 ± 2	1.5_3	0.130_1

Die Abhängigkeit des Halbachsenverhältnisses ν von der Phosphatkonzentration ist in Abbildung 6.10 dargestellt, wobei die roten Rechtecke das Halbachsenverhältnis aus dem SAXS-Experiment, die grünen Kreise das aus den TEM-Aufnahmen darstellen. Die blauen Dreiecke schließlich resultieren aus den durch Zählstatistik aus den TEM-Aufnahmen abgeleiteten Histogrammen, die mit einer Lognormalverteilung angepasst wurden.

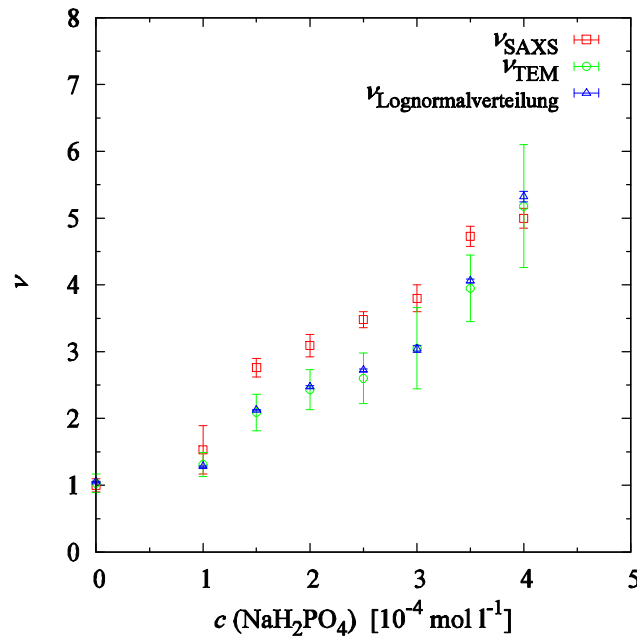


Abbildung 6.10: Halbachsenverhältnis ν der spindelförmigen Teilchen in Abhängigkeit der Konzentration an Natriumdihydrogenphosphat $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$. Die roten Rechtecke repräsentieren das Halbachsenverhältnis aus dem SAXS-Experiment, die grünen Kreise das aus den TEM-Aufnahmen. Die blauen Dreiecke resultieren aus den durch Zählstatistik aus den TEM-Aufnahmen abgeleiteten Histogrammen, die mit einer Lognormalverteilung angepasst wurden.

Alle Methoden liefern ein ansteigendes Halbachsenverhältnis mit Zunahme der Phosphatkonzentration. Das Halbachsenverhältnis aus dem SAXS-Experiment ist jedoch systematisch größer als das aus dem TEM erhaltene. Dies lässt sich durch die geringe Anzahl der ausgewerteten Teilchen mit Hilfe der TEM-Aufnahmen erklären, welche typischerweise 100 Teilchen umfasste, während sich in diesem SAXS-Experiment wenigstens 10^7 Teilchen im ausgeleuchteten Probevolumen befanden. Hinzu kommt, dass das Streuvermögen der Teilchen vom Quadrat des Teilchenvolumens abhängig ist. Die größten Teilchen mit hohem Halbachsenverhältnis dominieren daher das Streusignal. Außerdem kann aufgrund der Präparation der TEM-Proben ein Überlappen der Teilchen nicht ausgeschlossen werden. Daher ist das exakte Ausmessen der Teilchengröße aufgrund der Überlappung von Nachbarteilchen (siehe Abbildung 6.11) gerade im Bereich der Spitzen der Spindeln schwierig.

In einem externen Magnetfeld richten sich die Teilchen senkrecht zur Feldrichtung aus. Dies ist nur erklärbar durch eine feste Orientierung des Kristallgitters bezüglich der Teilchenachse. In Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.10), die am Kristallgitter gebeugte Elektronen abbilden, erkennt man vollständige, spindelförmige Teilchen.

Die gesamten Teilchen sind demnach aus kristallographisch kohärenten Kristalliten aufgebaut und verhalten sich wie Einkristalle. Ihre magnetische Suszeptibilität ist ausgeprägter senkrecht zu Teilchenachse als in Richtung der Teilchenachse. In hoch verdünnten Lösungen mit einem Volumenbruch in der Größenordnung von $\varphi = 10^{-4}$ können Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Die Orientierung erfolgt nur aufgrund der Wechselwirkungen mit dem externen Feld. Das magnetische Moment der Teilchen kann auf weniger als 1000 μB pro Teilchen abgeschätzt werden. Bei geringen Volumenbrüchen ($\varphi < 10^{-3}$) sind die Teilchenabstände größer als 10 Teilchendurchmesser. Damit sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vernachlässigbar. Dies erklärt isotrope Strukturen in Abwesenheit externer Felder.

Trotz des ansteigenden Halbachsenverhältnisses und der damit verbundenen Zunahme des Teilchenvolumens ist das magnetische Moment der eingetrockneten Hämatit-Teilchen äußerst gering. Dies belegen VSM-Messungen (Tabelle 6.2), durchgeführt von Herrn Dr. Müller am Institut für Photonische Technologien (IPHT) in Jena an einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Die korrigierten Messwerte liegen selbst an der Auflösungsgrenze hochempfindlicher Magnetometer.

Tabelle 6.2: Ergebnisse der, von Dr. Robert Müller am Institut für Photonische Technologien (IPHT), durchgeführten VSM-Messungen an den Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν .

Probe	$\nu_{<L>,<S>}$	H_c	$\frac{M_r}{M_s}$	σ
	[-]	[kA·m ⁻¹]	[-]	[A·m ² ·kg ⁻¹]
J1	5.38±0.73	41	0.24	0.62
J5	4.54±0.62	46	0.26	0.61
J2	3.28±0.69	36	0.32	0.63
J6	2.96±0.38	36	0.30	0.64
J3	2.25±0.41	44	0.32	0.63
J4	1.61±0.21	40	0.30	0.62

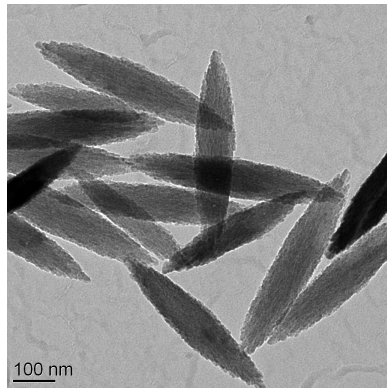
Obwohl die Teilchen nicht aufgrund ihres magnetischen Moments in externen Feldern beeinflusst werden können, richten sie sich dennoch aufgrund ihrer magnetischen Anisotropie

aus. Damit steht ein gut definiertes, magnetisch beeinflussbares Modellsystem für lyotrope Flüssigkristalle mit einstellbarem Halbachsenverhältnis zur Verfügung.

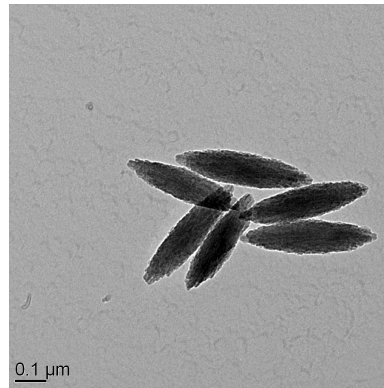
Im Gegensatz zu den von Lemaire et. al. [52] untersuchten Goethit-Teilchen sind diese Hämatit-Teilchen weniger polydispers und zeigen eine strukturierte Kleinwinkelstreuung. Es kann vermutet werden, dass auch Scherrkräfte bei ausreichender Teilchenzahldichte die Teilchen in Flussrichtung ausrichten. Konzentrierte Suspensionen werden durch Ausschluss-Wechselwirkungen und Oberflächenladungen Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen aufzeigen.

Tabelle 6.3: Halbachsenverhältnisse ν der verschieden hergestellten Hämatit-Teilchen (α -Fe₂O₃), bestimmt anhand der ausgewerteten TEM-Aufnahmen, die an der Beamline ID02 untersucht wurden.

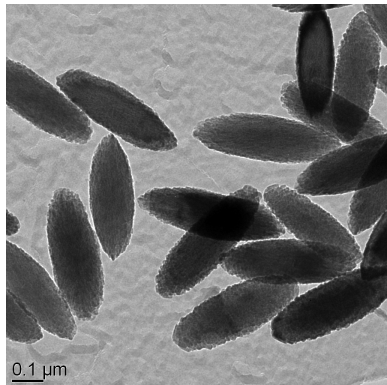
Probe	$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$	$\langle L \rangle$	$\langle \sigma \rangle$	$\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle}$	$f_{\text{in}}(L)$		$f_{\text{in}}(\sigma)$		$\nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)}$
					μ	σ	μ	σ	
	$[\cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	[nm]	[nm]	[-]	[nm]	[-]	[nm]	[-]	[-]
G1	4.0	471±61	91±11	5.18±0.92	500±4	1.05±0.01	94±1	1.08±0.02	5.32±0.08
G6	3.5	431±37	109±10	3.95±0.50	451±3	1.04±0.01	111±0	1.08±0.01	4.06±0.03
G2	3.0	396±54	130±19	3.05±0.61	426±6	1.07±0.02	140±1	1.06±0.01	3.04±0.05
G7	2.5	283±32	109±10	2.60±0.38	302±2	1.07±0.01	111±0	1.07±0.01	2.72±0.02
G3	2.0	304±26	125±11	2.43±0.30	316±3	1.07±0.01	128±1	1.08±0.00	2.47±0.02
G8	1.5	226±22	108±9	2.09±0.27	233±1	1.08±0.01	110±0	1.09±0.00	2.12±0.01
G4	1.0	195±20	149±14	1.31±0.18	191±1	1.08±0.01	149±0	1.07±0.00	1.28±0.01
G5	0.0	150±15	145±14	1.03±0.14	150±1	1.12±0.01	143±2	1.10±0.01	1.05±0.01



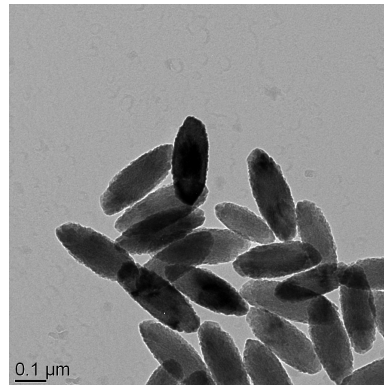
a) Probe G1, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 5.18 \pm 0.92$



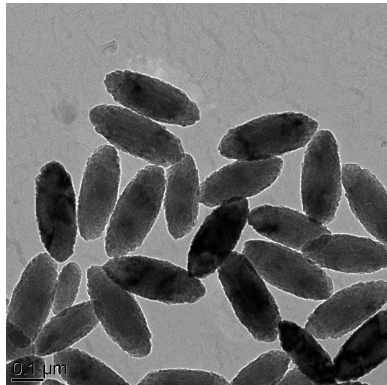
b) Probe G6, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 3.95 \pm 0.50$



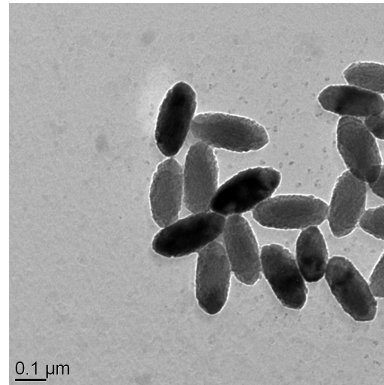
c) Probe G2, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 3.05 \pm 0.61$



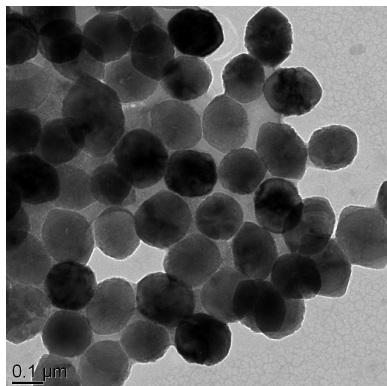
d) Probe G7, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 2.60 \pm 0.38$



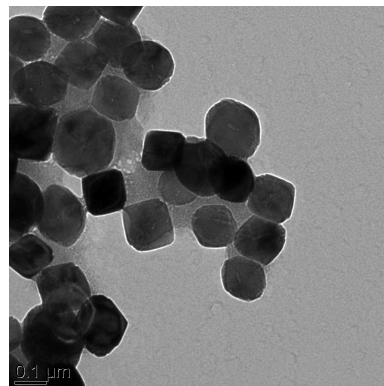
e) Probe G3, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 2.43 \pm 0.30$



f) Probe G8, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 2.09 \pm 0.27$



g) Probe G4, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 1.31 \pm 0.18$



h) Probe G5, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 1.03 \pm 0.14$

Abbildung 6.11: TEM-Aufnahmen der untersuchten Proben von Hämatitsuspensionen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν an der ID02-Beamline.

6.2 Dynamische Kleinwinkelstreuexperimente

6.2.1 Richtungsabhängige translatorische Diffusion mittels XPCS

Bei zufällig ausgerichteten spindelförmigen Teilchen ist die Theorie der translatorischen Diffusion analog zur der einer Kugel. Man beobachtet dabei einen mittleren Diffusionskoeffizienten $\bar{D} = \frac{1}{3}(2D_{\perp} + D_{\parallel})$. Hierbei entspricht D_{\parallel} der Komponente des Diffusionstensors in Richtung der Symmetrieachse des Teilchens und D_{\perp} bezeichnet zwei orthogonale Komponenten senkrecht zur Symmetrieachse.

Für nicht miteinander wechselwirkende Teilchen gilt daher für die Feldautokorrelationsfunktion

$$g^{(1)}(t) = \exp(-\bar{D}Q^2 t) = \exp(-\Gamma(Q)t) \quad (6.29)$$

mit $\Gamma(Q) = \bar{D}Q^2$. Die Intensitätsautokorrelation, welche in der heterodymen Photokorrelationsspektroskopie primäre Messgröße ist, ist mittels der Siegert-Relation (Gl. 5.18) mit der Feldautokorrelationsfunktion

$$g^{(1)}(\mathbf{Q}, t) = \langle \exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0))) \rangle \quad (6.30)$$

verknüpft. Für Experimente ohne Polarisationsanalyse ist das Messsignal von der Feldkomponente parallel zur Polarisationsrichtung des einfallenden Strahles dominiert. Im Wesentlichen beobachtet man daher nur translatorische Beiträge der Dynamik.

Da in dem Phasenfaktor in Gleichung 6.30 das Skalarprodukt aus Streuvektor \mathbf{Q} und Verschiebungsvektor auftritt, beobachtet man nur die Komponente der diffusiven Bewegung in Richtung des Streuvektors \mathbf{Q} .

Wählt man in einem Experiment zwei orthogonale Streuvektoren parallel zur Feldrichtung bzw. senkrecht dazu, kann man die Komponenten der translatorischen Bewegung in diesen beiden Richtungen separieren.

Gelingt es, die Teilchen in einem externen Feld auszurichten, wird die translatorische Diffusion richtungsabhängig, da die Reibungskoeffizienten für Bewegungen in Richtung der Längsachse geringer sind als für Bewegungen senkrecht hierzu.

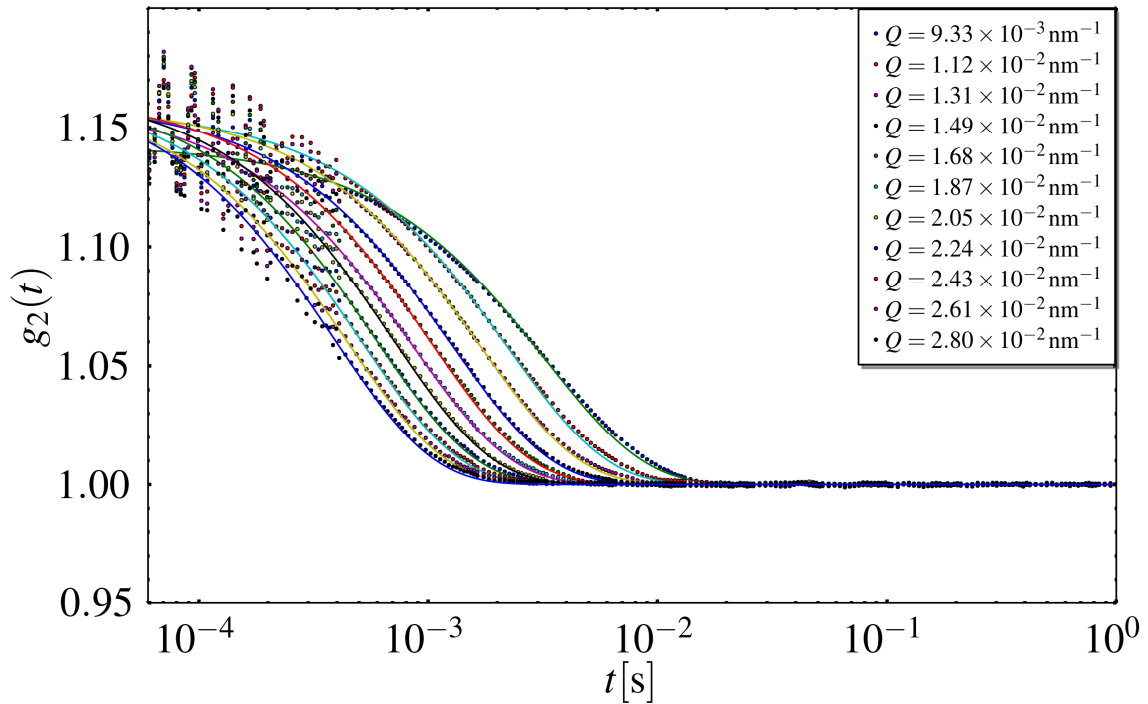


Abbildung 6.12: Korrigierte Intensitätsautokorrelationsfunktionen spindelförmiger Teilchen bei verschiedenen Streuvektoren.

Aus den Zeitkonstanten der einfach exponentiellen Relaxation (Gaußsche Diffusion) der Feldautokorrelationfunktion, die mittels der Siegert-Relation für ergodische Systeme aus der Intensitätskorrelationsfunktion berechnet werden kann, erhält man den ersten Kumulanten

$$\Gamma(Q) = - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \ln(\hat{g}_E(\mathbf{Q}, t)). \quad (6.31)$$

Der Grenzwert t gegen „0“ steht hier für Zeiten, die kurz im Vergleich zu Diffusionsprozessen typischer Relaxationszeiten sind aber deutlich größer als Zeitskalen hydrodynamischer Relaxationen.

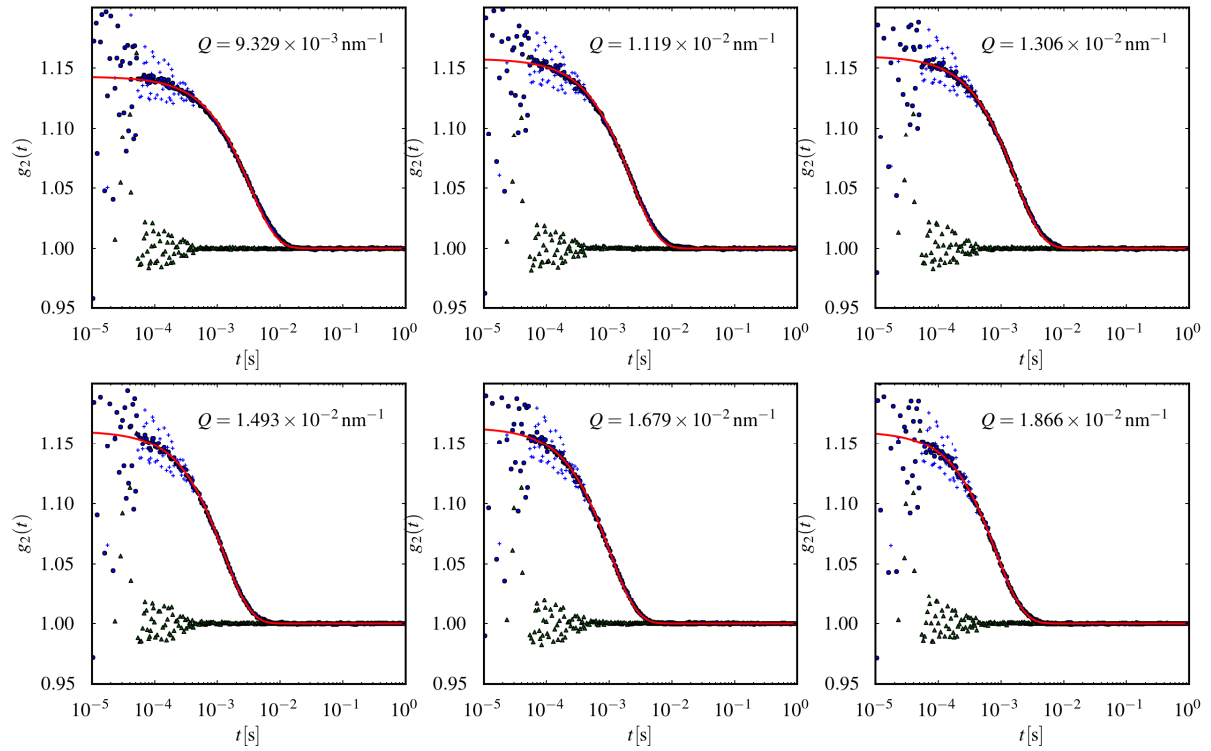


Abbildung 6.13: Exemplarische Darstellung von Intensitätsautokorrelationsfunktionen der gestreuten Intensität (+), Autokorrelationsfunktionen des Monitors (Δ). Die entsprechenden Fits für einen einfach exponentiellen Relaxationsprozess beschreiben korrigierte Intensitätsautokorrelationsfunktionen (\bullet), die dem Quotienten aus Intensitätsautokorrelationsfunktion des Streusignals und dem Monitorsignal entsprechen.

Trägt man die aus den Fits erhaltenen Zeitkonstanten gegen das Quadrat des Streuvektors auf, erhält man gemäß des Zusammenhangs $\Gamma(Q) = D_E \cdot Q^2$ den Einsteinschen Diffusionskoeffizienten aus der Steigung der Ausgleichsgeraden.

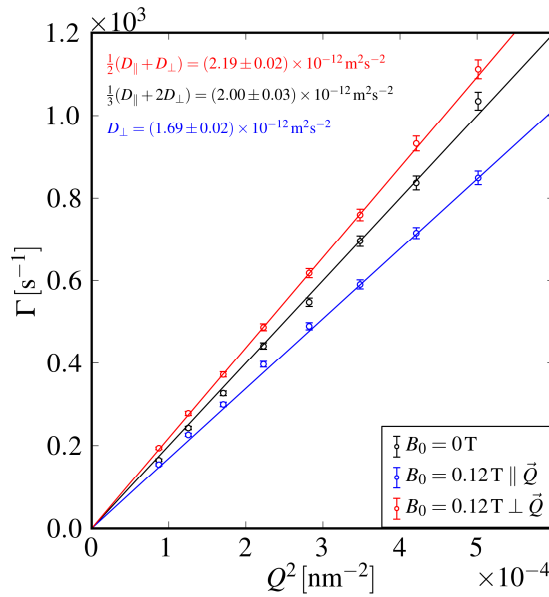


Abbildung 6.14: Exemplarische Darstellung der Relaxationsraten ohne externes Feld und für zwei Richtungen bzgl. eines Feldes mit der Flussdichte $B_0 = 0.12$ T spindelförmiger Teilchen mit einem Halbachsenverhältnis $\nu = 3.05 \pm 0.61$.

Da die Steigungen für beide Richtungen in Gegenwart eines externen Feldes differieren, liegen hier richtungsabhängige Diffusionskoeffizienten vor.

In Abwesenheit von Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen und einer durch externe Felder verursachten Drift, kann die Diffusion durch die Fokker-Planck Gleichung beschrieben werden als

$$\nabla_r^T \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \nabla_r P(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, t) \quad (6.32)$$

mit den Diffusionstensor $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ eines Teilchens und $P(\mathbf{r}, t)$ als normalisierte Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Teilchen am Ort \mathbf{r} zur Zeit t zu finden. In hoch verdünnten Lösungen ohne Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen entspricht der Diffusionstensor $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ dem Stokes-Einstein Selbstdiffusionstensor. Wenn das Teilchen einem Rotationskörper entspricht, lautet dieser Diffusionstensor

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}} = \begin{bmatrix} D_{\perp} & & \\ & D_{\perp} & \\ & & D_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (6.33)$$

für Teilchen mit einer Rotationsachse parallel zur z -Richtung. Im Fourier-Raum entspricht die Gleichung (6.32) dem Ausdruck

$$-Q^2 \hat{\mathbf{Q}}^T \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \hat{\mathbf{Q}} P(\mathbf{Q}, t) = \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{Q}, t) \quad (6.34)$$

mit dem Einheitsvektor $\hat{\mathbf{Q}}$ in Richtung des Streuvektors.

Für ein Ensemble von Teilchen mit einer Orientierungsverteilungsfunktion $f(\hat{\mathbf{u}})$ kann die Fokker-Planck Gleichung

$$-\frac{1}{Q^2} \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{Q}, t) = \mathcal{L}(\hat{\mathbf{Q}}) P(\mathbf{Q}, t) \quad (6.35)$$

mit $\mathcal{L}(\hat{\mathbf{Q}})$ als der gemittelte Diffusionskoeffizient über alle Orientierungen $\hat{\mathbf{u}}$ bezüglich des Laborkoordinatensystems, gewichtet mit der Orientierungsverteilungsfunktion $f(\hat{\mathbf{u}})$, beschrieben werden. Dies führt zu der intermediären Streufunktion

$$P(\mathbf{Q}, t) = P(\mathbf{Q}, 0) \exp(-Q^2 \mathcal{L}(\hat{\mathbf{Q}}) t). \quad (6.36)$$

Der gemittelte Diffusionskoeffizient $\mathcal{L}(\hat{\mathbf{Q}})$ ist gegeben als

$$\mathcal{L}(\hat{\mathbf{Q}}) = \left\langle f(\hat{\mathbf{u}}) (\underline{\underline{\mathbf{R}}}(-\hat{\mathbf{u}}) \cdot \hat{\mathbf{Q}})^T \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot (\underline{\underline{\mathbf{R}}}(-\hat{\mathbf{u}}) \cdot \hat{\mathbf{Q}}) \right\rangle_{\hat{\mathbf{u}}}. \quad (6.37)$$

Hier ist der Beitrag $\underline{\underline{\mathbf{R}}}(-\hat{\mathbf{u}})$ eine Rotationsmatrix, die den Streuvektor $\hat{\mathbf{Q}}$ durch Drehung in die Richtung $-\hat{\mathbf{u}}$ überführt. Das entspricht der Rotation eines Teilchens um $\hat{\mathbf{u}}$ innerhalb des durch den Einheitsstreuvektor $\hat{\mathbf{Q}}$ definierten Koordinatensystems. Die Rotationsmatrix

$\underline{\underline{\mathbf{R}}}(\hat{\mathbf{u}}) = \underline{\underline{\mathbf{R}}}(\vartheta, \varphi) = \underline{\underline{\mathbf{\Phi}}}(\varphi) \cdot \underline{\underline{\mathbf{\Theta}}}(\vartheta)$ beschreibt eine Rotation um den Winkel ϑ um die x -Achse und eine zweite Rotation um den Winkel φ um die z -Achse. $\underline{\underline{\mathbf{R}}}(\vartheta, \varphi)$ kann als

$$\underline{\underline{\mathbf{R}}}(\vartheta, \varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \vartheta & -\sin \varphi & \cos \varphi \sin \vartheta \\ \sin \varphi \cos \vartheta & \cos \vartheta & \sin \varphi \sin \vartheta \\ -\sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (6.38)$$

formuliert werden.

In der Abwesenheit eines externen Magnetfeldes ist die Orientierung der Teilchen in verdünnten Lösungen zufällig. In diesem Fall lautet die ODF

$$f(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \quad (6.39)$$

und führt somit zu den mittleren Diffusionskoeffizienten

$$\mathcal{L}(\hat{\mathbf{Q}}) = \frac{1}{3} D_{\parallel} + \frac{2}{3} D_{\perp} \quad (6.40)$$

für frei wählbare Orientierungen des Einheitsstreuvektors $\hat{\mathbf{Q}}$ bezüglich des Laborkoordinatensystems, mit

$$\hat{\mathbf{Q}} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \sin \vartheta \\ \sin \varphi \sin \vartheta \\ \cos \vartheta \end{pmatrix}. \quad (6.41)$$

Aufgrund der negativen magnetischen Anisotropie $\Delta\chi < 0$ richteten sich die spindelförmigen Hämatiteilchen senkrecht zu einem ausreichend starken Magnetfeld aus.[56] Bereits für geringe Flussdichten in der Größenordnung weniger zehn Millitesla richteten sich die Teilchen nahezu vollständig senkrecht zur Feldrichtung aus, was mit einer δ -Funktion

$$f(\vartheta_p, \varphi_p) = \frac{1}{2\pi} \delta\left(\vartheta_p - \frac{\pi}{2}\right) \quad (6.42)$$

beschrieben werden kann. ϑ_p ist der zwischen Teilchenachse und z -Richtung im Laborkoordinatensystem eingeschlossene Winkel.

In diesem Fall sind die Einheitsstreuvektoren $\hat{\mathbf{Q}}_{\parallel\hat{\mathbf{H}}}$ parallel und $\hat{\mathbf{Q}}_{\perp\hat{\mathbf{H}}}$ zur Feldrichtung

$$\hat{\mathbf{Q}}_{\parallel\hat{\mathbf{H}}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{\mathbf{Q}}_{\perp\hat{\mathbf{H}}} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.43)$$

für $\vartheta_p = 0$ und $\vartheta_p = \pi/2$ unterschiedlich. Mit der Gleichung 6.42 als ODF erhält man die Ausdrücke

$$\mathcal{L}(\hat{\mathbf{Q}}_{\parallel\hat{\mathbf{H}}}) = D_{\perp} \quad (6.44)$$

$$\mathcal{L}(\hat{\mathbf{Q}}_{\perp\hat{\mathbf{H}}}) = \frac{1}{2} D_{\parallel} + \frac{1}{2} D_{\perp}. \quad (6.45)$$

Aus den Diffusionskonstanten in den Richtungen $\mathbf{Q} \parallel H$ und $\mathbf{Q} \perp H$ können somit beide Komponenten des Diffusionstensors, D_{\parallel} und D_{\perp} , bestimmt werden.

6.2.1.1 XPCS-Experimente

Als experimenteller Zugang für die Bestimmung des translatorischen Diffusionskoeffizienten stäbchenförmiger Teilchen wurde die Röntgen-Photonenkorrelationsspektroskopie (XPCS) verwendet. Mit dieser Methode können auch im optischen Wellenlängenbereich stark absorbierende Proben untersucht werden.

Die XPCS-Experimente wurde an der Beamline ID10A am ESRF in Grenoble (Frankreich) mit einer Energie von 8 keV durchgeführt. Der Strahl wurde mittels Berilliumlinsen auf die Probeposition fokussiert. Höhere Harmonische des Undulatorspektrums werden mit einem Röntgenspiegel eliminiert. Für die Detektion wurde eine Avalanche Photodiode mit einer Öffnung von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ in einem Abstand von 2.200 m zur Probe verwendet. Das Signal und ein Monitorsignal wurden beide mittels eines FLEX Korrelators korreliert.

Die Proben wurden in einer Quarzkapillare abgeschmolzen, anschließend in einer Messzelle mit zwei Seltenerd-magneten mit einer Polfläche von $60 \times 37 \text{ mm}^2$ und einem Polstand von 65 mm positioniert. Mit dieser Bauart der Magneten um die Probenposition wurde ein hoch homogenes, magnetisches Feld mit einer Flussdichte von $B_0 = 0.12 \text{ T}$ erhalten. In Anwesenheit dieses externen Magnetfeldes wurden Korrelationsfunktionen in einem Bereich von $9.3 \times 10^{-3} \text{ mm}^{-1} < Q < 2.8 \times 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$ in den Richtungen $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ und $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$ gemessen.

Als Kontrollexperiment wurden Korrelationsfunktionen ohne Magneten für identische Streuvektoren gemessen.

6.2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Wegen der hohen Elektronendichte und des vergleichsweise großen Volumens besitzen die spindelförmigen Hämatit-Teilchen ein hohes Streuvermögen für Röntgenstrahlung. Die XPCS ist die bestgeeignete Methode zur Untersuchung der langsamen Dynamik dieser optisch intransparenten Suspensionen.

Die Beamline ID10A am ESRF in Grenoble (Frankreich) ermöglicht Streuexperimente im Kleinwinkelbereich. Durch die hohe Brillanz und Strahlintensität können unter Verwendung von Avalanche-Photodioden für das System relevante Raum- und Zeitskalen zugänglich gemacht werden.

Die translatorische Diffusion von stäbchenförmigen Teilchen ist abhängig von der Orientierung der Stäbchen. In Anwesenheit eines magnetischen Feldes richten sich die Stäbchen mit ihrer Längsachse senkrecht zur angelegten Feldrichtung aus. Damit ist die kurze Teilchenachse parallel zum Feld orientiert, die Teilchen können immer noch frei um diese Achse rotieren. Man findet also in dieser Ebene sowohl diffusive Bewegungen parallel als auch senkrecht zur Teilchenachse.

In einem dynamischen Streuexperiment beobachtet man nur die Projektion der diffusiven Bewegung in Richtung des \mathbf{Q} -Vektors.

In Abhängigkeit vom Betrag und der relativen Orientierung von Streuvektor \mathbf{Q} und Magnetfeld können die beiden Diffusionskoeffizienten D_{\parallel} und D_{\perp} bestimmt werden.

Ohne Feld mit statistischer Verteilung der Teilchen beobachtet man den gemittelten Diffusionskoeffizienten $\overline{D} = \frac{1}{3}(2D_{\perp} + D_{\parallel})$.

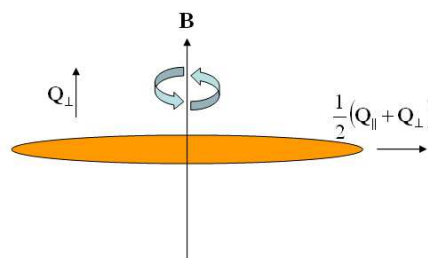


Abbildung 6.15: In Anwesenheit eines Magnetfeldes richtet sich das stäbchenförmige Teilchen senkrecht zur Feldrichtung aus. Die Ausrichtung der Längsachse des Teilchens ist abhängig von der gewählten Messgeometrie und den angelegten Feldstärken im Streuexperiment parallel oder senkrecht zum Streuvektor \mathbf{Q} .

Für die suspendierten, formanisotropen Hämatit-Teilchen konnte in Abhängigkeit von der Orientierungsverteilungsfunktion gezeigt werden, dass die Diffusion der Teilchen durch ein externes Magnetfeld beeinflusst wird.

In Abbildung 6.16 sind die Kumulanten in Abhängigkeit des Quadrats des Streuvektors für verschiedene Halbachsenverhältnisse ν dargestellt. Die Steigungen der Ausgleichgeraden entsprechen den Diffusionskoeffizienten, die von Betrag und Richtung eines externen Feldes abhängig sind.

In Tabelle 6.4 sind die aus dem XPCS-Experiment erhaltenen Parameter für spindelförmige Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen zusammengefasst dargestellt. Die mittels Permanentmagneten anlegte Flussdichte B_0 des externen Feldes betrug 0.12 T.

Tabelle 6.4: Ermittelte Parameter aus dem SAXS-Experiment für spindelförmige Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen in einem mittels Permanentmagneten erzeugten magnetischen Feldes mit einer Flussdichte von $B_0 = 0.12\text{ T}$.

Probe	$\nu_{<L>,<D>}$	D_{\perp}	$\frac{(D_{\parallel} + D_{\perp})}{2}$
	[-]	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
G6	3.95 ± 0.50	$2.36 \times 10^{-12} \pm 3.8 \times 10^{-14}$	$1.90 \times 10^{-12} \pm 2.4 \times 10^{-14}$
G2	3.05 ± 0.61	$1.69 \times 10^{-12} \pm 2.0 \times 10^{-14}$	$2.19 \times 10^{-12} \pm 2.6 \times 10^{-14}$
G7	2.60 ± 0.38	$2.76 \times 10^{-12} \pm 5.2 \times 10^{-14}$	$2.33 \times 10^{-12} \pm 4.1 \times 10^{-14}$
G3	2.43 ± 0.30	$2.56 \times 10^{-12} \pm 3.8 \times 10^{-14}$	$2.14 \times 10^{-12} \pm 3.3 \times 10^{-14}$
G8	2.09 ± 0.27	$2.97 \times 10^{-12} \pm 5.1 \times 10^{-14}$	$2.59 \times 10^{-12} \pm 5.3 \times 10^{-14}$
G4	1.31 ± 0.18	$2.69 \times 10^{-12} \pm 4.3 \times 10^{-14}$	$2.50 \times 10^{-12} \pm 3.8 \times 10^{-14}$
G5	1.03 ± 0.14	$2.87 \times 10^{-12} \pm 5.1 \times 10^{-14}$	$2.78 \times 10^{-12} \pm 5.1 \times 10^{-14}$

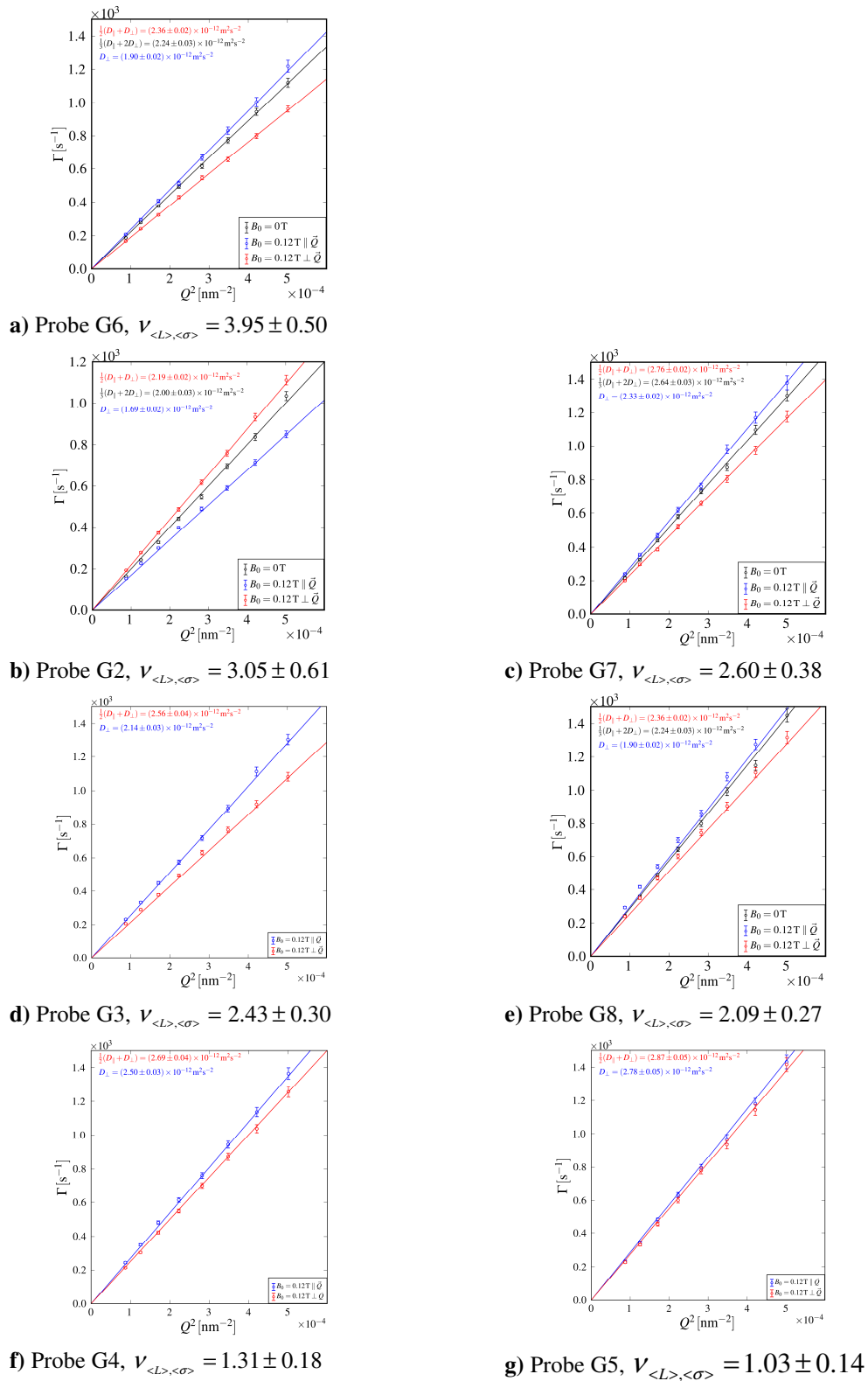


Abbildung 6.16: Darstellung der Kumulanten in Abhängigkeit von Q^2 für verschiedene Halbachsenverhältnisse ν . Die Steigungen der Ausgleichgeraden entsprechen dem Diffusionskoeffizienten, die von Betrag und Richtung eines externen Feldes abhängig sind.

Mit steigendem Halbachsenverhältnis steigt das Verhältnis D_{\parallel}/D_{\perp} ebenfalls an. Ein Reibungskoeffizient für Ellipsoide wurde von Perrin [57][58] abgeleitet. Für prolate Rotationsellipsoide mit einem Halbachsenverhältnis ν kann dieser Beitrag ausgedrückt werden als

$$R(\nu) = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} = 2 \frac{(2\nu^2 - 1)S(\nu) - 2\nu}{(2\nu^2 - 3)S(\nu) + 2\nu} \quad (6.46)$$

mit

$$S(\nu) = \frac{2}{(\nu^2 - 1)^2} \ln \left(\nu + (\nu^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right). \quad (6.47)$$

In Abbildung 6.17 sind die experimentell ermittelten Verhältnisse D_{\parallel}/D_{\perp} für verschiedene Halbachsenverhältnisse im Vergleich zu der theoretischen Vorhersage für Ellipsoide von Perrin dargestellt.

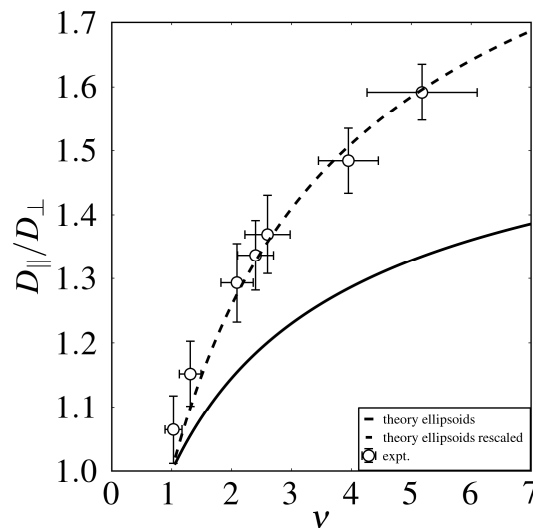


Abbildung 6.17: Darstellung des Verhältnisses D_{\parallel}/D_{\perp} der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Halbachsenverhältnisses ν . Die durchgezogene schwarze Linie repräsentiert die Theorie von Perrin [57] für Ellipsoide. Die gestrichelte Linie ist eine reskalierte Version dieser Theorie.

Für die untersuchten spindelförmigen Hämatit-Teilchen, die gegenüber länglichen Ellipsoiden mit demselben äquatorialen Durchmesser und Halbachsenverhältnis eine geringere

Oberfläche aufweisen, steigt das Verhältnis D_{\parallel}/D_{\perp} schneller an als für längliche Ellipsoide vorhergesagt.

Die dargestellte gestrichelte Linie repräsentiert eine angepasste Perrin-Annäherung $(1 + (1.78 \pm 0.09)(R(v) - 1))$, welche die experimentell erhaltenen Daten sehr gut beschreibt.

6.2.2 Rotatorische Diffusion mittels depolarisierter PCS

Rotiert ein stäbchenförmiges Teilchen um seinen Schwerpunkt, ändert sich auch ohne translatorische Bewegung die Korrelation der Streulängendichte mit der Zeit.

Insbesondere auf der Längenskala der langen Teilchendimension entstehen dadurch erhöhte zeitliche Fluktuationen der Streulängendichte. Bei zugehörigen $Q = 2\pi/L$ und Vielfachen sind daher Maxima in den Relaxationsraten zu erwarten. Ein Modell hierfür ist von J. Dhont [54] beschrieben. Hier wird als Näherung die Winkelabhängigkeit der intermediären Streufunktion dünner Zylinder mittels einer Rayleigh-Entwicklung in Kugelflächenfunktionen entwickelt. Aufgrund der axialen Symmetrie der Teilchen werden alle Beiträge $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ für $m \neq 0$ Null. Infolge der Spiegelebene senkrecht zur Längsachse verschwinden ebenso alle Beiträge mit ungeraden l . Damit verbleiben nur Beiträge

$$Y_{2l,0}(\vartheta, \varphi) = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} \cdot P_{2l}(\vartheta) \quad (6.48)$$

wobei $P_{2l}(\vartheta)$ die Legendre-Polynome [55] der Ordnung $2l$ darstellen. Die Fourier-Transformation für die Intermediäre Streufunktion ergibt sich durch Fourier-Bessel-Integrale des Typs

$$\frac{\left[\int_0^\infty P_{2l}(\cos \vartheta) \cdot \frac{\sin(\frac{1}{2}QL \cos \vartheta)}{\frac{1}{2}QL \cos \vartheta} d\vartheta \right]^2}{\left[\int_0^\infty \frac{\sin(\frac{1}{2}QL \cos \vartheta)}{\frac{1}{2}QL \cos \vartheta} d\vartheta \right]^2}. \quad (6.49)$$

Da als Streuer hier Zylinder vernachlässigbaren Durchmessers angenommen werden, entfällt die bei kugelsymmetrischen Problemen übliche Wichtung mit $4\pi R^2$.

Ein zusätzliches Problem entsteht dadurch, dass aufgrund der richtungsabhängigen Reibungskoeffizienten Rotation und Translation nicht mehr unabhängig voneinander sind. Da die Reibung in Längsrichtung geringer ist als senkrecht dazu, wird sich ein Teilchen nach einer Rotation um einen Winkel $\Omega(\vartheta, \varphi)$ bevorzugt in Richtung der Längsachse translatorisch weiterbewegen. Dies wird durch eine Kopplungsfunktion $C(QL)$ beschrieben, die zur Differenz der Diffusionskonstanten $D_{\parallel} - D_{\perp}$ proportional ist und für kurze Zeiten in eine Taylor-Mc-Laurin-Reihe entwickelt wird.

Der Vergleich zum Experiment wird durch die ersten Kumulanten der Feldautokorrelationsfunktion möglich, die aus der Anfangssteigung

$$\Gamma(Q) = - \lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{\partial}{\partial t} \ln(\hat{g}_E(\mathbf{Q}, t)) \quad (6.50)$$

zugänglich sind.

Für Experimente mit Polarisationsrichtung (VV-Geometrie) resultieren die Fluktuationen im gestreuten Feld zum überwiegenden Anteil aus translatorischer Diffusion. Dies führt zum gewohnten Ausdruck

$$\Gamma_{VV}(Q) = \overline{D} \cdot Q^2 \quad (6.51)$$

wobei $\overline{D} = \frac{1}{3}(2D_{\perp} + D_{\parallel})$ der über alle Winkel gemittelte Diffusionskoeffizient ist.

Detektiert man senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls (VH-Geometrie), erhält man

$$\Gamma_{VH}(Q) = (\overline{D} + \Delta D \cdot C(Q)) \cdot Q^2 + \sum (2m)(2m+1) D_{rot} S_{2m}(Q) \quad (6.52)$$

da hier die rotatorische Diffusion überlagert von translatorischer Diffusion beobachtet wird.

Die Konstante $\overline{D} = \frac{1}{3}(2D_{\perp} + D_{\parallel})$ entspricht wieder dem gemittelten Diffusionskoeffizienten für eine translatorische Bewegung in Längsrichtung und senkrecht dazu. D_{rot} schließlich ist der rotatorische Diffusionskoeffizient.

6.2.2.1 PCS-Experimente

Als experimentellen Zugang für die Bestimmung des translatorischen und rotatorischen Diffusionskoeffizienten stäbchenförmiger Teilchen wurde die Photonenkorrelations-spektroskopie (PCS) mit Hilfe der Polarisationsanalyse verwendet. Als monochromatische, kohärente Lichtquelle diente ein frequenzverdoppelter Nd-YAG-Laser mit einem vertikal polarisierten Strahl. Die Leistung des Lasers wurde zwischen einigen hundert Milliwatt bis hin zu zwei Watt entsprechend dem winkelabhängigen Streuvermögens der einzelnen Proben variiert.

Die Konzentration der Suspensionen musste für das PCS-Experiment hoch verdünnt werden, damit diese lichtdurchlässig wurden. Die Verdünnung hat zur Folge, dass sich auch weniger Teilchen im Strahlvolumen befinden und somit bedingt, dass die Streuintensität vermindert wird. Aufgrund des geringen Streuvermögens belief sich die Messzeit auf 84 Stunden pro Probe, um Daten für eine valide Auswertung zu erhalten.

Infolge des anisotropen Streuvermögens der spindelförmigen Teilchen ist durch Polarisationsanalyse sowohl der translatorische als auch der rotatorische Diffusionskoeffizient zugänglich. Mittels eines Polarisators wurden die in Abbildung 6.18 dargestellten Streugeometrien für die Messung der translatorischen Diffusion (Polarisationsvektor \mathbf{n}_i des einfallenden Primärstrahls parallel zum Polarisationsvektor \mathbf{n}_f des gestreuten Strahls, VV-Geometrie) und für die depolarisierte Messung der rotatorischen Diffusion (Polarisationsvektor \mathbf{n}_i des einfallenden Primärstrahls senkrecht zum Polarisationsvektor \mathbf{n}_f des gestreuten Strahls, VH-Geometrie), verwendet.

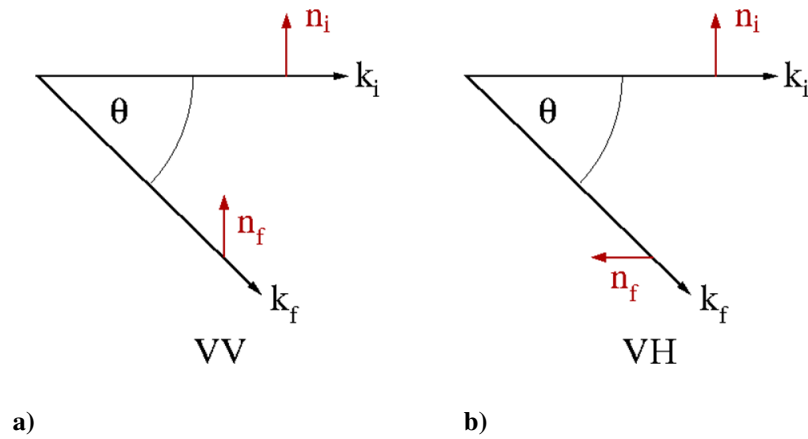


Abbildung 6.18: Streugeometrie der Streuexperimente für die polarisierte Komponente für die Messung der translatorischen Diffusion (VV-Geometrie a)) und für die depolarisierte Komponente für die Messung der rotatorischen Diffusion (VH-Geometrie b)).

6.2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

In hoch verdünnten Lösungen können Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Die Lage der Schwerpunkte und die Orientierung der spindelförmigen Hämatit-Teilchen ist zufällig.

Die Fluktuationen der gestreuten Intensität enthalten einen translatorischen und einen rotatorischen Anteil.

Der Diffusionstensor

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}} = \begin{pmatrix} D_{\perp} & & \\ & D_{\perp} & \\ & & D_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (6.53)$$

enthält die beiden translatorischen Diffusionskoeffizienten D_{\perp} senkrecht und den translatorischen Diffusionskoeffizienten D_{\parallel} parallel zur Längsachse.

Da auch der Polarisationsensor

$$\underline{\underline{\alpha}} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & & \\ & \alpha_{\perp} & \\ & & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (6.54)$$

anisotrop ist, ändert sich bei einer Rotation bezüglich des Laborkoordinatensystems das Streuvermögen der Teilchen. Dies ermöglicht in Verbindung mit einer Polarisationsanalyse einen Zugang zum rotatorischen Diffusionskoeffizienten für eine Rotation um eine Achse senkrecht zur Symmetrieachse der Teilchen.

Für stäbchenförmige Teilchen ohne Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen lautet die Smoluchowski-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) = \hat{\mathcal{L}}_s P(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}, t) \quad (6.55)$$

mit dem Smoluchowski-Operator

$$\hat{\mathcal{L}}_s(\dots) = \overline{D} \nabla_r^2(\dots) + D_r \hat{\mathcal{R}}^2(\dots) + \Delta D \nabla_r \cdot \left[\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{u}} - \frac{1}{3} \hat{\mathbf{I}} \right] \cdot \nabla_r(\dots). \quad (6.56)$$

Hier entspricht der Ausdruck $\hat{\mathcal{L}}_s(\dots) = \overline{D} \nabla_r^2(\dots)$ dem Fick'schen Gesetz. $\hat{\mathcal{R}}(\dots) = \hat{\mathbf{u}} \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}}(\dots)$ ist der Beitrag der Rotationsdiffusion, $\overline{D} = \frac{1}{3}(2D_{\perp} + D_{\parallel})$ ist der Mittelwert und $\Delta D = D_{\parallel} - D_{\perp}$ die Differenz der translatorischen Diffusionskoeffizienten.

Die Größe $\overline{D} = \frac{1}{3}(2D_{\perp} + D_{\parallel})$ beschreibt den translatorischen Anteil mit D_{\perp} als Komponente senkrecht und D_{\parallel} als Komponente parallel zur Längsachse. Die Größe D_r ist der rotatorische Diffusionskoeffizient. Der Beitrag $\Delta D \nabla_r \cdot \left[\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{u}} - \frac{1}{3} \hat{\mathbf{I}} \right] \cdot \nabla_r(\dots)$ schließlich beschreibt die Kopplung zwischen Rotation und Translation.

Die Feldautokorrelation für die VH-Streugeometrie lautet

$$\hat{g}_{\mathcal{E}}(Q, t) = \exp\left(-Q^2(\Delta D \cdot C(QL)) - \overline{D}\right) \cdot t \cdot \sum_{l=0}^{\infty} S_{2l}(Q \cdot L) \exp(l(l+1)D_{rot}t) \quad (6.57)$$

mit der Teilchenlänge L und den Entwicklungskoeffizienten

$$S_{2l}(QL) = \frac{4l+1}{2} \frac{\left[\int_{-1}^1 P_{2l}(x) j_0\left(\frac{QLx}{2}\right) dx \right]^2}{\int_{-1}^1 j_0^2\left(\frac{QLx}{2}\right) dx} \quad (6.58)$$

sowie der Kopplungsfunktion

$$C(QL) \Big|_{l \rightarrow \infty} = \frac{1}{2P(Q)} \int_{-1}^1 j_0^2\left(\frac{QLx}{2}\right) \left[x^2 - \frac{1}{3} \right] dx. \quad (6.59)$$

Die Kopplungsfunktion $C(QL)$ charakterisiert die Kopplung von translatorischer und rotatorischer Diffusion als Funktion des Produktes QL . [54]

Der experimentell maximal zugängliche Streuvektor Q_{\max} ergibt sich bei Rückstreuung ($\theta = \pi$) zu

$$|Q_{\max}| = \frac{4\pi n_D}{\lambda} \quad (6.60)$$

wobei λ die Vakuumwellenlänge der einfallenden Strahlung und n_D den Brechungsindex des Dispersionsmediums bezeichnen.

Für das durchgeführte Experiment erhält man für das Produkt $Q_{\max} \cdot L$ bestehend aus der Teilchenlänge L und dem maximalen Streuvektor Q_{\max} einen maximalen Wert von ca. zwölf. Betrachtet man den in Abbildung 6.19 dargestellten Verlauf der Entwicklungskoeffizienten $S_{2l}(QL)$ unter Berücksichtigung des Produktes $Q_{\max} \cdot L \approx 12$, so leisten nur die Entwicklungskoeffizienten mit $l = 0$, $l = 2$ und $l = 4$ einen merklichen Beitrag.

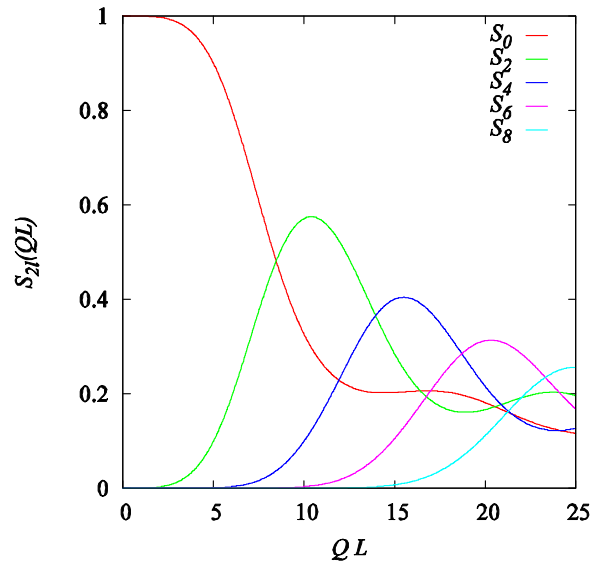


Abbildung 6.19: Darstellung der ersten Entwicklungskoeffizienten $S_{2l}(QL)$.

Die Kopplungsfunktion $C(QL)$ kann numerisch gelöst werden, ihr Verlauf ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Beachtet man auch hier das Produkt $Q_{\max} \cdot L \approx 12$, so sieht man einen merklichen Beitrag der Kopplungsfunktion $C(QL)$.

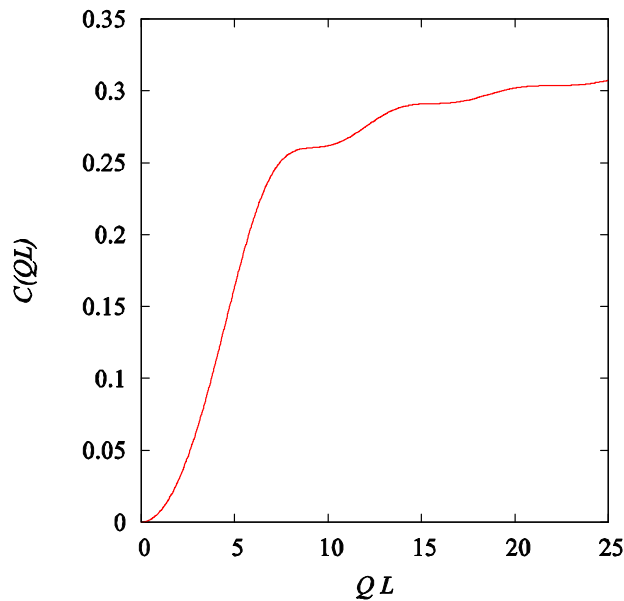


Abbildung 6.20: Die Kopplungsfunktion $C(QL)$ charakterisiert die Kopplung von translatorischer und rotatorischer Diffusion als Funktion von QL .

In Abbildung 6.21 sind die ersten Kumulanten in VV- und VH- Geometrie gegen das Quadrat des Streuvektors für unterschiedliche Halbachsenverhältnisse aufgetragen. Während man in

VV-Geometrie die erwartete einfache Proportionalität zu Q^2 beobachtet, ist in VH-Geometrie ein Q -abhängiger Beitrag überlagert, der aus der rotatorischen Diffusion resultiert.

Aus dem Zusammenhang $\Gamma(Q) = D_E \cdot Q^2$ erhält man in VV-Geometrie den Einsteinschen Diffusionskoeffizienten aus der Steigung der Ausgleichsgeraden. Die statistische Orientierung ergibt hier wieder den Mittelwert $\bar{D} = \frac{1}{3}(2D_{\perp} + D_{\parallel})$.

In Tabelle 6.5 sind die aus dem PCS-Experiment erhaltenen Parameter für spindelförmige Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichem Halbachsenverhältnis zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 6.5: Ermittelte Parameter aus den PCS-Experimenten für Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen.

Probe	D_s^{trans}	D_s^{rot}	ΔD	L
	$[10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$[\text{s}^{-1}]$	$[10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$[\text{nm}]$
G1	3.09 ± 0.01	170 ± 6	2.03 ± 0.05	-
G6	3.90 ± 0.01	1030 ± 60	1.27 ± 0.03	362
G2	3.71 ± 0.01	98 ± 6	1.07 ± 0.01	-
G7	4.25 ± 0.01	1975 ± 200	3.70 ± 0.15	370
G4	2.52 ± 0.01	292 ± 5	1.64 ± 0.05	325
G5	4.34 ± 0.01	2840 ± 170	1.08 ± 0.01	347

Zur Zeit ist nur mittels PCS unter Verwendung von Laserlicht der Zugang zur Rotatorischen Dynamik möglich.

Obwohl die Auswertung mit einer Näherung für dünne Zylinder erfolgte, kann der Verlauf der Kumulanten für Experimente in VH-Geometrie in erster Näherung mit diesem Modell beschrieben werden. Die erhaltenen Längen für Teilchen mit hinreichend großen Rotationsachsen sind physikalisch sinnvoll und geben zumindest eine richtige Tendenz wieder.

Eine Verbesserung der Theorie ist mit der Entwicklung der Streufunktion von Rotationsellipsoiden zu erwarten.

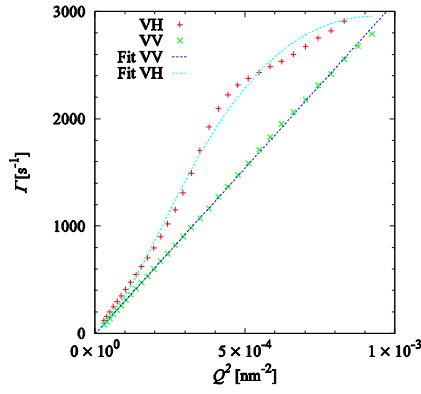
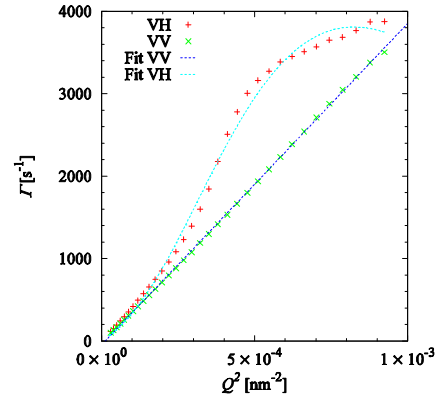
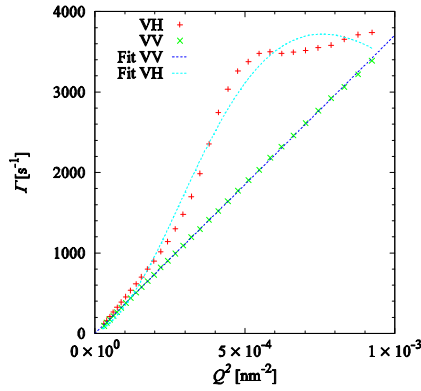
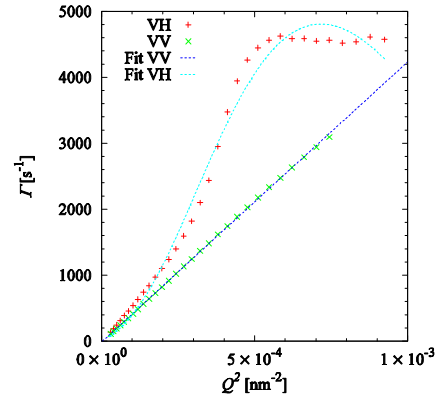
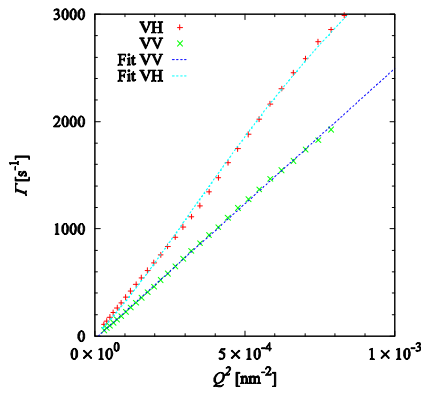
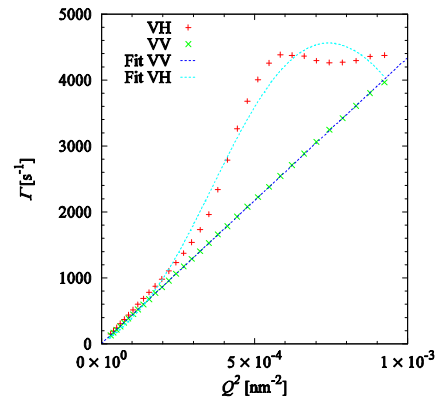
a) Probe G1, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 5.18 \pm 0.92$ b) Probe G6, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 3.95 \pm 0.50$ c) Probe G2, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 3.05 \pm 0.61$ d) Probe G7, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 2.60 \pm 0.38$ e) Probe G4, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 1.31 \pm 0.18$ f) Probe G5, $\nu_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 1.03 \pm 0.14$

Abbildung 6.21: Exemplarische Darstellung der gemessenen Zeitkonstanten in Abhängigkeit der Streugeometrie, VV-Geometrie (Polarisationsvektor \mathbf{n}_i des einfallenden Primärstrahls parallel zum Polarisationsvektor \mathbf{n}_f des gestreuten Strahls) bzw. VH-Geometrie (Polarisationsvektor \mathbf{n}_i des einfallenden Primärstrahls senkrecht zum Polarisationsvektor \mathbf{n}_f des gestreuten Strahls) für die polarisierte respektive depolarisierte Messung von Teilchen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν .

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Kolloidale Suspensionen bestehend aus anisotropischen Teilchen zeigen ein Phasenverhalten mit erhöhter Komplexität im Vergleich zu sphärischen Teilchen. Wegen dem begrenzten Zugang zu definierten Teilchen mit einstellbarem Halbachsenverhältnis existieren bis dato nur wenige experimentelle Untersuchungen an stäbchenförmigen oder plättchenförmigen Teilchen. In dieser Arbeit wurden hochdefinierte stäbchenförmige Teilchen aus Hämatit (α - Fe_2O_3) mit einem einstellbaren Halbachsenverhältnis hergestellt und als kolloidales Modellsystem für verschiedene Experimente zur Untersuchung von Struktur und Dynamik verwendet.

Aufgrund der bisher gewonnenen Erkenntnisse wurden bereits weitere Experimente geplant und realisiert, wie etwa das Verhalten der Teilchen im Scherfluss oder Tracer-Diffusion in Matrices aus kugelförmigen kolloidalen Teilchen.

7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Präparationsverfahren für formanisotrope Hämatitteilchen (α - Fe_2O_3) mit einstellbarem Halbachsenverhältnis und enger Teilchengrößenverteilung basierend auf einer Vorschrift von Matijević et. al. [36] entwickelt.

Wässrige Suspensionen sind über Monate stabil und die Teilchen können mittels moderater externer Magnetfelder beeinflusst werden.

Zur Erzeugung von geladenen Oberflächen wurden die Hämatit-Teilchen erfolgreich mit einer Silica-Schicht umhüllt. Die Kleinwinkelstreuung solcher Teilchen wurde von Passow untersucht.[59]

Ein höheres magnetisches Moment kann durch einen Kern aus Magnetit (Fe_3O_4) erreicht werden. Die Kinetik der Reduktion von Hämatit (α - Fe_2O_3) zu Magnetit (Fe_3O_4) wurde mit zeitaufgelöster Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie untersucht. Zwar gelang die Reduktion zu Magnetit, allerdings konnten die reduzierten Teilchen nicht wieder stabil redispersiert werden.

Wegen der Anisotropie des magnetischen Suszeptibilitätstensors ($\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} < 0$) richten sich die formanisotropen Hämatitteilchen bei Anwesenheit eines externen Magnetfeldes mit ihrer Längsachse senkrecht zur Feldrichtung aus. Zusammen mit dem einstellbaren Halbachsenverhältnis sind gegenüber sphärischen Systemen damit zwei zusätzliche Parameter vorhanden, die die Komplexität des Systems gegenüber sphärischen Systemen erhöhen.

In einem Streuexperiment mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) an der Beamline ID02 an der Europäischen Synchrotron Strahlungsquelle ESRF wurden verdünnte Suspensionen mit einem Volumenbruch von $\phi \approx 10^{-3}$ und verschiedenen Halbachsenverhältnissen in Abhängigkeit der Flussdichte und der Richtung eines externen Magnetfeldes untersucht.

Bereits Flussdichten in der Größenordnung weniger Millitesla sind ausreichend, um eine signifikante Ausrichtung von Teilchen mit einem hinreichend großen Halbachsenverhältnis zu bewirken. Für hoch verdünnte Lösungen ohne Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen wurde dieser Effekt erfolgreich in den SAXS-Experimenten nachgewiesen.

Die Streuintensitäten für verschiedene Ausrichtungswinkel in Abhängigkeit zur externen Feldrichtung wurden als ein Ensemble von spindelförmigen Teilchen mittels einer Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) zentriert bei $\langle \vartheta \rangle = \frac{\pi}{2}$ beschrieben. Die Breite der

ODF, ausgedrückt durch die Varianz $\left(\langle \vartheta^2 \rangle - \langle \vartheta \rangle^2\right)^{\frac{1}{2}}$, nimmt mit ansteigender Flussdichte des externen Feldes ab.

Im Rahmen der Arbeit wurde eine Streufunktion für spindelförmige Teilchen in Abhängigkeit des Ordnungsparameters abgeleitet.

Zur Untersuchung der Dynamik, also translatorischer und rotatorischer Diffusion, wurden dynamische Streuexperimente mit sichtbarem Licht (PCS) und Röntgenstrahlung (XPCS) durchgeführt.

Die translatorische Diffusion von stäbchenförmigen Teilchen ist abhängig von der Orientierung der Stäbchen. In Anwesenheit eines magnetischen Feldes richten sich die Stäbchen mit ihrer langen Achse senkrecht zur angelegten Feldrichtung aus. Eine zufällige Orientierung um die kurze, parallel zum Magnetfeld ausgerichtete Achse bleibt erhalten. Die Längsachse ist daher mit gleicher Wahrscheinlichkeit entweder senkrecht oder parallel zum Streuvektor \mathbf{Q} orientiert.

In einem Streuexperiment mittels X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) an der Beamline ID10A an der Europäischen Synchrotron Strahlungsquelle ESRF wurden verdünnte Suspensionen mit einem Volumenbruch von $\phi \approx 10^{-3}$ und verschiedenen Halbachsenverhältnissen in Abhängigkeit der Richtung und Flußdichte eines externen Magnetfeldes untersucht. Mit Hilfe einer selbst konstruierten Probenzelle konnte senkrecht zum Primärstrahl ein magnetisches Feld angelegt werden. Der Streuvektor \mathbf{Q} konnte in und senkrecht zur Feldrichtung variiert werden. In Feldrichtung konnte damit der Diffusionskoeffizient D_{\perp} , senkrecht zum Feld der mittlere Diffusionskoeffizient $\frac{1}{2}(D_{\perp} + D_{\parallel})$ bestimmt werden. Damit gelang es zum ersten Mal, richtungsabhängige Diffusionskoeffizienten kolloidaler Teilchen experimentell zu bestimmen.

In Abwesenheit eines externen Feldes wurde der mittlere Diffusionskoeffizient $\frac{1}{3}(2D_{\perp} + D_{\parallel})$ beobachtet.

Mittels eines PCS-Experimentes wurde die Rotationsdynamik hochverdünnter, optisch transparenter Suspensionen spindelförmiger Hämatit-Teilchen untersucht. Infolge des anisotropen Streuvermögens der spindelförmigen Teilchen ist durch Polarisationsanalyse sowohl der translatorische als auch der rotatorische Diffusionskoeffizient zugänglich. Beide Größen wurden anhand der ersten Kumulanten der Feldautokorrelationsfunktionen bestimmt.

7.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Struktur und Dynamik verdünnter Suspensionen von formanisotropen Hämatit-Teilchen als Funktion des Betrages und Richtung externer Magnetfelder untersucht. Bei Volumenbrüchen im Bereich von $\phi \approx 10^{-3}$ oder noch geringer sind die interpartikulären Wechselwirkungen zu vernachlässigen. Die beobachteten Effekte lassen sich also durch die Wechselwirkungen einzelner Teilchen mit dem externen Feld erklären.

Bei höheren Volumenbrüchen oder langreichweitigen Wechselwirkungen, die etwa durch hochgeladene Oberflächen realisiert werden können, spielen interpartikuläre Wechselwirkungen eine zunehmende Rolle. Die Untersuchung konzentrierter Suspensionen und der Selbstorganisation solcher Strukturen ist geplant und zum Teil schon erfolgt. Bei großem Halbachsenverhältnis kann infolge von Ausschlusswechselwirkungen auch ohne externes Feld ein isotrop- nematischer Phasenübergang erwartet werden.

Neben externen Magnetfeldern bieten auch Strömungsfelder die Möglichkeit, anisotrope Teilchen zu beeinflussen. Auch hier sind erste Testexperimente bereits erfolgt und weitere, systematische Untersuchungen geplant.

Schließlich lassen auch Mischungen aus anisotropen und sphärischen Teilchen in externen Feldern interessante Phänomene erwarten, da hier Verarmungswechselwirkungen zu einer effektiven Attraktion der anisotropen Teilchen führen können.

Literaturverzeichnis

- [1] G. J. Vorege und H. N. W. Lekkerkerker, *Reports on Progress in Physics*, **55**, 1241 (1992).
- [2] J. A. N. Zasadzinski und R. B. Meyer, *Physical Review Letters*, **56**, 636 (1986).
- [3] E. Oldenbourg, X. Wen, R. B. Meyer und D. L. D. Caspar, *Physical Review Letters*, **61**, 1851 (1988).
- [4] M. P. B. van Bruggen, F. M. van der Kooij und H. N. W. Lekkerkerker, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8**, 9451 (1996).
- [5] J. E. G. J. Wijnhoven, d. van't Zand und H. N. W. Lekkerkerker, *Langmuir*, **21**, 10422 (2005).
- [6] J. E. G. J. Wijnhoven, *Journal of Colloid and Interface Science*, **292**, 403 (2005).
- [7] D. van der Beek, A. V. Petukhov, P. Davidson, J. Ferre, J. P. Jamet, H.H. Wensink, G. J. Vroege, W. Bras und H. N. W. Lekkerkerker, *Physical Review E*, **73**, 10 (2006).
- [8] B. J. Lemaire, P. Davidson, J. Ferré, J. P. Jamet, P. Panine, I. Dozov und J. P. Jolivet, *Physical Review Letters*, **88**, 125507 (2002).
- [9] B. J. Lemaire, P. Davidson, P. Panine und J. P. Jolivet, *Physical Review Letters*, **93**, 267801 (2004).
- [10] B. Lemaire, P. Davidson, D. Petermann, P. Panine, I. Dozov, D. Stoenescu und J. Jolivet, *The European Physical Journal E – Soft Matter*, **13**, 309 (2004).
- [11] B. Lemaire, P. Davidson, J. Ferré, J. P. Jamet, D. Petermann, P. Panine, I. Dozov und J. Jolivet, *The European Physical Journal E – Soft Matter*, **13**, 291 (2004).

- [12] J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1996).
- [13] C. Pacholski, A. Kornowski und H. Weller, *Angewandte Chemie International Edition*, **41**, 1188 (2002).
- [14] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberge, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, und P. Yang, *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 3031 (2003).
- [15] T. Kawano und H. Imai, *Crystal Growth & Design*, **6**, 1054 (2006).
- [16] O. Harnack, C. Pacholski, H. Weller, A. Yasuda, J. M. Wessels; *Nano Letters*, **3**, 1097 (2003).
- [17] Y. Zhang und E. Matijević, *Colloid & Polymer Science*, **262**, 723 (1984).
- [18] M. Ozaki und E. Matijević, *Journal of Colloid and Interface Science*, **107**, 199 (1985).
- [19] L. C. Varanda, M. P. Morales, M. Jafelicci und C. J. Serna, *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 3649 (2002).
- [20] X. Peng, L. Manna, w. Yang, J. Wickmann, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature*, **404**, 59 (2000).
- [21] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science*, **291**, 2115 (2003).
- [22] C. Novo und P. Mulvaney, *Nano Letters*, **7**, 520 (2007).
- [23] S. Pal, K. Tak und J. M. Song, *Applied and Environmental Mircobiology*, **73**, 1712 (2007).
- [24] D. B. Warheit, T. R. Webb, C. M. Sayes, V. L. Colvin und K. L. Reed, *Toxicological Sciences*, **91**, 227 (2006).
- [25] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet, *Journal of Materials Science*, **42**, 6689 (2007).

- [26] D. Mott, J. Galkowski, L. Wang und C.-J. Zong, *Langmuir*, **23**, 5740 (2007).
- [27] Y. J. Yang und J. W. Xiang, *Applied Physics A*, **81**, 1351 (2005).
- [28] S. Shukla, V. Venkatachalapathy und S. Seal, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 11210 (2006).
- [29] M. Sennett, E. Welsch, J. B. Wright, W. Z. Li, J. G. When und Z. F. Ren, *Applied Physics A*, **76**, 111 (2003).
- [30] H. Cölfen und S. Mann, *Angewandte Chemie*, **115**, 2452 (2003).
- [31] M. Ocaña, M. P. Morales und C. J. Serna, *Journal of Colloid and Interface Science*, **212**, 317 (1999).
- [32] M. Ohmori und E. Matijević, *Journal of Colloid and Interface Science*, **160**, 288 (1993).
- [33] T. Sugimoto, A. Muramatsu, K. Sakata und D. Shindo, *Journal of Colloid and Interface Science*, **158**, 420 (1993).
- [34] T. Sugimoto, M. M. Khan, A. Muramatsu und H. Itoh, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **79**, 233 (1993).
- [35] Internet
<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID10/ID10EH2/BeamlineDescription>
- [36] M. Ozaki, S. Kratoch und E. Matijević, *Journal of Colloid and Interface Science*, **102**, 146 (1984).
- [37] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai und L. W. Finger, *American Mineralogist*, **51**, 123 (1966).

- [38] T. Sugimoto, Y. Wang, H. Itoh und A. Muramatsu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **134**, 265 (1998).
- [39] T. Sugimoto, m. M. Khan, A. Muramatsu und H. Itoh, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **79**, 233 (1993).
- [40] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof und A. van Blaaderen, *Langmuir*, **19**, 6693 (2006).
- [41] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid ant Interface Science*, **Vol. 26**, 62 (1968).
- [42] M. Ozaki und E. Matijević, *Journal of Colloid ant Interface Science*, **Vol. 107**, 199 (1985).
- [43] A. T. Ngo und M. P. Pileni, *New Journal of Physics*, **4**, 87.1 (2002).
- [44] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **91.-100., verbesserte und stark erweiterte Auflage**, Walter de Grueter, Berlin – New York (1985).
- [45] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, **3. Auflage**, Walter de Grueter, Berlin – New York (1994).
- [46] T. Autenrieth, *Dissertation*, Universität des Saarlandes (2004).
- [47] J. Wagner, T. Autenrieth und R. Hempelmann, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **252**, 4 (2002).
- [48] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York (1976).
- [49] S. W. Provoncher, *Compact Physics Communications*, **27**, 229 (1982).
- [50] G. Schulz, *Journal of Physical Chemistry B*, **46**, 155-193 (1949).
- [51] J. Wagner, *Journal of Applied Crystallography*, **37**, 750-756 (2004).

- [52] B. Lemaire, P. Davidson, D. Petermann, P. Panine, I. Dozov und J. Jovilet, *The European Physical Journal E – Soft*, **13**(3), 291-308 (2004).
- [53] S. Ciccariello, *Proceedings of the XVIII Conference Applied Crystallography: Wisa Poland*, herausgegeben von H. Morawiec & D. Stroz. World Scientific (2000).
- [54] J. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier Amsterdam (1996).
- [55] M. Abramowitz und I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover Publications New-York (1972).
- [56] C. Märkert, B. Fischer, J. Wagner, *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 441-447 (2011).
- [57] F. Perrin, *Journal de Physique et le Radium*, **5**, 497 (1934).
- [58] H. Shimizu, *The Journal of Chemical Physics*, **37**, 765 (1962).
- [59] C. Passow, *Diplomarbeit*, Universität Rostock (2011).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1:	Schematischer Aufbau des Pulverdiffraktometers (Bragg-Brentano Geometrie).....	8
Abbildung 3.2:	Schematische Darstellung des Insertion Device: Der Weg der Photonen von ihrer Erzeugung bis zum eigentlichen Experiment an der Beamline ID02 am ESRF.	10
Abbildung 3.3:	Schematische Darstellung des Aufbaus der SAXS-Apparatur der Beamline ID02 am ESRF.	11
Abbildung 3.4:	Schematische Darstellung des Aufbaus der TROIKA Beamline ID10 am ESRF.[35].....	12
Abbildung 3.5:	Schematischer Aufbau der Lichtstreuapparatur.	13
Abbildung 4.1:	Röntgendiffraktogramm von stäbchenförmigen Zinkoxid-Teilchen. Der (002)-Reflex bei 34.442° , der von Netzebenen senkrecht zur Stäbchenachse resultiert, ist infolge der größeren Säulenlänge deutlich schmaler als der (100)-Reflex bei 31.770° . Dieser resultiert von Netzebenen parallel zur Stäbchenachse, was zu geringeren Säulenlängen führt und damit zu einer Verbreiterung. Eine Bestimmung der Länge der Stäbchen mittels der Scherrer-Analyse ist auf Grund der Polydispersität in der Längsrichtung nicht aussagekräftig. Für den, aus den TEM-Aufnahmen erkennbaren recht monodispersen Durchmesser ergibt die Scherrer-Analyse einen Wert von 15 nm.	17
Abbildung 4.2:	TEM-Aufnahmen von stäbchenförmigen Zinkoxidteilchen (ZnO) nach a) 2 b) 5 und c) 68 Stunden Rühren bei 60°C . Deutlich ist zu erkennen, dass die Reaktionszeit einen Einfluss auf das Längenwachstum der Zinkoxidteilchen (ZnO) hat. Nach zwei Stunden erhält man gemäß Pacholski et. al. [13] quasisphärische Zinkoxidteilchen (ZnO), die sich mit fortschreitender Reaktionszeit zu stäbchenförmigen Zinkoxidteilchen (ZnO) organisieren. Eine ausgeprägte Polydispersität der Zinkoxidteilchen ist nach erfolgter Anlagerung zu erkennen.	18
Abbildung 4.3:	Typisches Röntgendiffraktogramm einer Hämatitprobe. Aufgrund der Teilchengröße mit den Dimensionen von etwa 145 nm für den Durchmesser und ca. 150 nm für die Länge kann keine signifikante Reflexverbreiterung beobachtet werden.....	20

- Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung der Präparationstextur der spindelförmigen Hämatit-Teilchen. Aufgrund der Reflexion des Primärstrahles an der (110) Netzebene, die parallel zur Längsachse des Hämatit-Teilchens verläuft, ist der Streuvektor Q senkrecht zur Längsachse orientiert. Bei Zunahme des Halbachsenverhältnisses ν nimmt somit auch die Intensität des (110) Reflex bei $2\Theta = 35.612^\circ$ zu..... **21**
- Abbildung 4.5:** Auf den (104) Reflex bei $2\Theta = 33.153^\circ$ normierte Röntgendiffraktogramme von Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichem Halbachsenverhältnis ν **22**
- Abbildung 4.6:** TEM-Aufnahmen der hergestellten Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichem Halbachsenverhältnis ν **23**
- Abbildung 4.7:** Histogramme und Fits der Wahrscheinlichkeitsdichten $f_{\text{in}}(L)$ und $f_{\text{in}}(\sigma)$ für die Teilchenlänge L sowie für die Teilchenbreite σ der ausgezählten TEM-Aufnahmen von Hämatitproben ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit unterschiedlichem Halbachsenverhältnis ν **25**
- Abbildung 4.8:** Darstellung der Variation des Halbachsenverhältnisses ν der Hämatit-Teilchen in Abhängigkeit der Konzentrationen an Natriumdihydrogenphosphat $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ **26**
- Abbildung 4.9:** Graphische Darstellung der Abweichung der beiden Halbachsenverhältnisse $\Delta\nu = \nu_{f_{\text{in}}(L), f_{\text{in}}(\sigma)} - \nu_{<L>, <\sigma>}$ in Abhängigkeit der Konzentrationen an Natriumdihydrogenphosphat $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ **26**
- Abbildung 4.10:** a) HR-TEM-Aufnahme eines Hämatit-Teilchens, b) Ausschnittsvergrößerung des in a) markierten quadratischen Bereichs zur besseren Darstellung des Verlaufs der Netzebenen. c) Dunkelfeld-TEM-Aufnahme eines Hämatit-Teilchens. Das Teilchen liegt als kristallines Eindomänenteilchen vor. **27**
- Abbildung 4.11:** Schematische Darstellung der allgemeinen Methode zur Umhüllung von Hämatit-Teilchen..... **28**
- Abbildung 4.12:** TEM-Aufnahmen der mit Siliziumdioxid (SiO_2) umhüllten Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν **29**
- Abbildung 4.13:** Typisches Röntgendiffraktogramm einer Magetit-Probe..... **31**
- Abbildung 4.14:** TEM-Aufnahmen der hergestellten spindelförmigen Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4) mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν **31**
- Abbildung 4.15:** Zeitaufgelöste Diffraktogramme zur Bestimmung eines sinnvollen Temperaturbereiches für die Phasenumwandlung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4) innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre. Messzyklus 1: Raumtemperatur, Messdauer 10 Minuten; Messzyklus 2-13: Starttemperatur 50°C , Endtemperatur 600°C , Temperaturerhöhung von 50°C , Aufheizrate $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, Messdauer 10 Minuten. **32**

- Abbildung 4.16:** a) Diffraktogramm und b) TEM-Aufnahme der 13 Messzyklen ($T = 600^{\circ}\text{C}$) nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur. **33**
- Abbildung 4.17:** Zeitaufgelöste Diffraktogramme zur Untersuchung der Phasenumwandlung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4) bei einer Aufheizrate von $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Messdauer pro Messzyklus von 16.5 Minuten für eine konstante Messtemperatur von a) 350°C und b) 400°C unter Wasserstoffatmosphäre. **34**
- Abbildung 4.18:** a) Röntgendiffraktogramm nach erfolgter Abkühlung von 350°C und 19 Messzyklen auf Raumtemperatur, b) Röntgendiffraktogramm nach erfolgter Abkühlung von 400°C und 19 Messzyklen auf Raumtemperatur. **35**
- Abbildung 4.19:** a) TEM-Aufnahme einer Hämatitprobe $v_{\langle L \rangle, \langle \sigma \rangle} = 2.36 \pm 0.28$ vor dem Aufheizen auf 400°C . b) und c) TEM-Aufnahmen nach dem Aufheizen der Probe auf 400°C und nach 19 Messzyklen (ca. 5 h). **35**
- Abbildung 4.20:** Zeitaufgelöste Diffraktogramme zur Untersuchung der Phasenumwandlung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4) bei einer Aufheizrate von $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Messdauer pro Messzyklus von 16.5 Minuten für eine konstante Messtemperatur von 400°C unter Wasserstoffatmosphäre. **36**
- Abbildung 4.21:** Röntgendiffraktogramm eines Sediments nach mehrmaliger magnetischer Trennung einer Suspension mit den beiden Phasen Hämatit und Magnetit bis ein klarer Überstand erhalten wurde. Nach der Trocknung des Sediments ergibt die Phasenanalyse des so erhaltenen Pulvers eine röntgenographisch reine Magnetitphase..... **37**
- Abbildung 4.22:** Röntgendiffraktogramm des erhaltenen grauschwarzen Pulvers nach Zugabe von Natriumborhydrid (NaBH_4) in eine saure Suspension von spindelförmigen Hämatit-Teilchen in Wasser nach anschließendem fünfstündigen Refluxieren. Das nach Eintrocknen des Sediments erhaltene Pulver ist nach röntgenographischer Phasenanalyse ein Gemisch aus Magnetit (Fe_3O_4) und Eisen (Fe)..... **39**
- Abbildung 4.23:** TEM-Aufnahmen von a) spindelförmigen Hämatit-Teilchen vor der Reduktion und b) bis d) nach der Reduktion mit Natriumborhydrid (NaBH_4)..... **40**
- Abbildung 4.24:** TEM-Aufnahmen von a) spindelförmigen Hämatit-Teilchen vor der Reduktion und nach erfolgter Reduktion mit b) Natriumborhydrid (NaBH_4) und Perchlorsäure (HClO_4), c) Natriumborhydrid (NaBH_4) und Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), d) Natriumborhydrid (NaBH_4) und Trifluormethansulfonsäure ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)..... **41**
- Abbildung 4.25:** TEM-Aufnahmen der mit Siliziumdioxid (SiO_2) umhüllten spindelförmigen Magnetit-Teilchen. **43**

- Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung **a)** eines Streuexperimentes und **b)** Geometrie eines elastischen Streuprozesses. **46**
- Abbildung 5.2:** Die Intensität $I(t)$ fluktuiert durch die Bewegung der Kolloidteilchen in der Dispersion um den Intensitätsmittelwert $\langle I \rangle$. Die Intensität wird in diskreten Zeitintervallen von typischerweise $\Delta t = 10$ ns detektiert. **49**
- Abbildung 5.3:** Die Intensitätsautokorrelationsfunktion $\langle I(0)I(\tau) \rangle$ beginnt bei $\langle I^2 \rangle$. Für Zeiten die im Vergleich zu der Korrelationszeit τ_c viel größer sind, fällt die Intensitätsautokorrelationsfunktion zu $\langle I \rangle^2$ ab. **51**
- Abbildung 6.1:** Eine Spindel als Rotationskörper aus zwei sich schneidenden Kreisen. Das Halbachsenverhältnis ist bestimmt durch den Radius a in der äquatorialen Ebene und dem Krümmungsradius R_0 des generierenden Kreisbogens. **54**
- Abbildung 6.2:** Streufunktionen für spindelförmige Teilchen mit einem konstanten Halbachsenverhältnis ν unter Berücksichtigung einer Schulz-Flory Größenverteilungsfunktion für Durchmesser und Länge. Die Teilchen sind parallel ($\vartheta_Q = 0$) und senkrecht ($\vartheta_Q = \pi/2$) zu der Rotationsachse ausgerichtet. Die Schulz-Flory Parameter $Z = 50, 150, 500$ entsprechen der relativen Polydispersität von $p = 0.14, 0.08, 0.04$. Im Porod-Bereich werden die asymptotischen Potenzgesetze $P(Q, \vartheta_Q = 0) \propto Q^{-6}$ für die Rotationsachse der Spindel parallel zu \hat{Q} und $P(Q, \vartheta_Q = \pi/2) \propto Q^{-4}$ senkrecht zu \hat{Q} erhalten. **60**
- Abbildung 6.3:** Verlauf des Exponenten des asymptotischen Potenzgesetzes $P(Q, \vartheta_Q) \propto Q^n$ für die Rotationsachse parallel zu \hat{Q} ($\vartheta_Q = 0$) und senkrecht zu \hat{Q} ($\vartheta_Q = \pi/2$) in Abhängigkeit zum Halbachsenverhältnis ν **61**
- Abbildung 6.4:** Streuintensitäten von spindelförmigen Teilchen **a)** in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes, in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes **b)** senkrecht zum Primärstrahl und **c)** parallel zum Primärstrahl. In beiden Fällen **b)** und **c)** beträgt die magnetische Flussdichte $B_0 = 1$ T. Die isotrope Streuintensität **a)** zeigt eine zufällige Orientierung der Teilchen, dahingehend zeigt die horizontal gestreckte Streuintensität **b)** eine Orientierung der kurzen Teilchendimension der Teilchen in Feldrichtung. Die lange Dimension der Teilchen ist senkrecht zum angelegten externen Magnetfeld orientiert. **63**
- Abbildung 6.5:** Entwicklung der Anisotropie vom Betrag der Feldstärke für Feldrichtungen **a)** senkrecht und **b)** parallel zum Primärstrahl. **63**
- Abbildung 6.6:** Ensemble elongierter Teilchen mit einer Rotationsachse senkrecht zu einem Magnetfeld. Die Rotationsachsen sind zufällig zwischen $\varphi = 0 \dots 2\pi$ senkrecht zur Feldrichtungsebene verteilt. **64**

- Abbildung 6.7:** Darstellung der Boltzmann-Verteilung (Gl. 6.25). Mit zunehmender äußerer Feldstärke bildet sich eine deltaförmige Verteilungsfunktion aus. Bereits bei wenigen zehn Millitesla ist eine deutliche Ausrichtung zum externen Feld erkennbar. **65**
- Abbildung 6.8:** Einteilung der zweidimensionalen Streubilder in Sektoren im Abstand von 5° mit einer Akzeptanz von $\pm 1^\circ$ **67**
- Abbildung 6.9:** Sektormittlung der Streuintensität für verschiedene Winkel $\vartheta_Q = \angle(\mathbf{B}_0, \hat{\mathbf{Q}})$ zu dem extern angelegten Feld $B_0 = 1.46$ T senkrecht zum Primärstrahl. Die Linien repräsentieren die Anpassung mittels eines Simultanfits für Sektoren, die bei $\vartheta_Q = 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ, \dots, 90^\circ$ zentriert sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier Sektoren $\vartheta_Q = 0^\circ$, $\vartheta_Q = 30^\circ$ und $\vartheta_Q = 90^\circ$ dargestellt. **68**
- Abbildung 6.10:** Halbachsenverhältnis ν der spindelförmigen Teilchen in Abhängigkeit der Konzentration an Natriumdihydrogenphosphat $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$. Die roten Rechtecke repräsentieren das Halbachsenverhältnis aus dem SAXS-Experiment, die grünen Kreise das aus den TEM-Aufnahmen. Die blauen Dreiecke resultieren aus den durch Zählstatistik aus den TEM-Aufnahmen abgeleiteten Histogrammen, die mit einer Lognormalverteilung angepasst wurden. **70**
- Abbildung 6.11:** TEM-Aufnahmen der untersuchten Proben von Hämatitsuspensionen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν an der ID02-Beamline. ... **73**
- Abbildung 6.12:** Korrigierte Intensitätsautokorrelationsfunktionen spindelförmiger Teilchen bei verschiedenen Streuvektoren. **75**
- Abbildung 6.13:** Exemplarische Darstellung von Intensitätsautokorrelationsfunktionen der gestreuten Intensität (+), Autokorrelationsfunktionen des Monitors (Δ). Die entsprechenden Fits für einen einfach exponentiellen Relaxationsprozess beschreiben korrigierte Intensitätsautokorrelationsfunktionen (\bullet), die dem Quotienten aus Intensitätsautokorrelationsfunktion des Streusignals und dem Monitorsignal entsprechen. **76**
- Abbildung 6.14:** Exemplarische Darstellung der Relaxationsraten ohne externes Feld und für zwei Richtungen bzgl. eines Feldes mit der Flussdichte $B_0 = 0.12$ T spindelförmiger Teilchen mit einem Halbachsenverhältnis $\nu = 3.05 \pm 0.61$ **77**
- Abbildung 6.15:** In Anwesenheit eines Magnetfeldes richtet sich das stäbchenförmige Teilchen senkrecht zur Feldrichtung aus. Die Ausrichtung der Längsachse des Teilchens ist abhängig von der gewählten Messgeometrie und den angelegten Feldstärken im Streuexperiment parallel oder senkrecht zum Streuvektor \mathbf{Q} **82**

- Abbildung 6.16:** Darstellung der Kumulanten in Abhängigkeit von Q^2 für verschiedene Halbachsenverhältnisse ν . Die Steigungen der Ausgleichgeraden entsprechen dem Diffusionskoeffizienten, die von Betrag und Richtung eines externen Feldes abhängig sind. **84**
- Abbildung 6.17:** Darstellung des Verhältnisses D_{\parallel}/D_{\perp} der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Halbachsenverhältnisses ν . Die durchgezogene schwarze Linie repräsentiert die Theorie von Perrin [57] für Ellipsoide. Die gestrichelte Linie ist eine reskalierte Version dieser Theorie. **85**
- Abbildung 6.18:** Streugeometrie der Streuexperimente für die polarisierte Komponente für die Messung der translatorischen Diffusion (VV-Geometrie **a**) und für die depolarisierte Komponente für die Messung der rotatorischen Diffusion (VH-Geometrie **b**). **89**
- Abbildung 6.19:** Darstellung der ersten Entwicklungskoeffizienten $S_{2l}(QL)$ **92**
- Abbildung 6.20:** Die Kopplungsfunktion $C(QL)$ charakterisiert die Kopplung von translatorischer und rotatorischer Diffusion als Funktion von QL **92**
- Abbildung 6.21:** Exemplarische Darstellung der gemessenen Zeitkonstanten in Abhängigkeit der Streugeometrie, VV-Geometrie (Polarisationsvektor \mathbf{n}_i des einfallenden Primärstrahls parallel zum Polarisationsvektor \mathbf{n}_f des gestreuten Strahls) bzw. VH-Geometrie (Polarisationsvektor \mathbf{n}_i des einfallenden Primärstrahls senkrecht zum Polarisationsvektor \mathbf{n}_f des gestreuten Strahls) für die polarisierte respektive depolarisierte Messung von Teilchen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν **94**

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Ausgewählte Beispiele zur Synthese von anisotropen Teilchen aus der Literatur.	5
Tabelle 4.1: Längen und Breiten der verschieden hergestellten Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν , bestimmt anhand der ausgewerteten TEM-Aufnahmen.	24
Tabelle 6.1: Optimierte Parameter erhalten aus den SAXS-Experimenten mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen.	69
Tabelle 6.2: Ergebnisse der, von Dr. Robert Müller am Institut für Photonische Technologien (IPHT), durchgeführten VSM-Messungen an den Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen ν	71
Tabelle 6.3: Halbachsenverhältnisse ν der verschieden hergestellten Hämatit-Teilchen ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), bestimmt anhand der ausgewerteten TEM-Aufnahmen, die an der Beamline ID02 untersucht wurden.	72
Tabelle 6.4: Ermittelte Parameter aus dem SAXS-Experiment für spindelförmige Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen in einem mittels Permanentmagneten erzeugten magnetischen Feldes mit einer Flussdichte von $B_0 = 0.12\text{ T}$	83
Tabelle 6.5: Ermittelte Parameter aus den PCS-Experimenten für Hämatit-Teilchen mit unterschiedlichen Halbachsenverhältnissen.	93

Abkürzungsverzeichnis

DDLS	depolarisierte dynamische Lichtstreuung
DLS	dynamische Lichtstreuung
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
IPHT	Institut für Photonische Technologien
ODF	Orientierungsverteilungsfunktion
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PVP	Polyvinylpyrrolidon
SAXS	Small Angle X-ray Scattering / Röntgenkleinwinkelstreuung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
XPCS	X-ray Photon Correlation Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraktion / Röntgendiffraktometrie

Publikationen

C. Märkert, B. Fischer, J. Wagner, *Journal of Applied Crystallography*, **44**, 441-447 (2011).

J. Wagner, C. Märkert, B. Fischer, L. Müller, *Physical Review Letters*, **110**, 048301 (2013).

Konferenzbeiträge

C. Märkert, J. Wagner, und R. Hempelmann, *Rodlike Magnetic Core Shell Particles as Model System for Lyotropic Liquid Crystals*, 7th German Ferrofluid Workshop and Final Colloquium of SPP1104, Vortrag und Poster, 25.-29. September 2008, Benediktbeuern.

J. Wagner, C. Märkert, *Magnetic Nanorods in External Fields*, 107. Bunsentag, Vortrag, 01.-03. Mai 2008, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

J. Wagner, C. Märkert und R. Hempelmann, *Magnetic Nanorods in External Fields*, 8th German Ferrofluid Workshop, Vortrag, 07.-09. Mai 2008, MPI für Polymerforschung Mainz.

J. Wagner und C. Märkert, *Stäbchenförmige Kolloide in externen Magnetfeldern*, Chemiedozententagung 2009, Vortrag, 8.-11. März 2009, Georg-August-Universität Göttingen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich danken. Mein Dank geht besonders an

Herrn Prof. Dr. Joachim Wagner, der mir dieses interessante Thema unterbreitet hat, für viele wissenschaftliche Diskussionen und Anregungen in denen ich nur lernen konnte.

Aber mein besonderer persönlicher Dank gilt seiner Geduld, die er mir gegenüber an den Tage gelegt hat, insbesondere als mir die Gelegenheit geboten wurde, meine zweite Leidenschaft -*Feuerwehr*- neben der *physikalischen Chemie* beruflich ausüben zu dürfen.

Er hat mir ermöglicht auch neben meinem jetzigen ausgeübten Beruf, der *physikalischen Chemie* treu zubleiben, indem ich weitere Experimente, auch am ESRF gemeinsam mit ihm durchführen durfte.

Nur seiner ausgeprägten Geduld verdanke ich es, dass er mich immer vollumfänglich unterstützt hat, um diese Dissertation erfolgreich abzuschließen können. Dies war und ist keineswegs eine Selbstverständlichkeit in meinen Augen gewesen. Herzlichen Dank!

Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann, für die Möglichkeit die Dissertation, damals noch unter der Leitung von **Dr. Joachim Wagner**, durch das Bereitstellen einer sehr guten Laborausstattung sowie diverser Messapparaturen und insbesondere durch die finanzielle persönliche Absicherung als Wissenschaftlicher Mitarbeiter an seinem Lehrstuhl zu beginnen. Er hat mir die Möglichkeit gegeben an mehreren Konferenzen teilzunehmen sowie der Mitwirkung an einem Industrieprojekt. Dies verschaffte mir einen interessanten Einblick in die Welt der Wissenschaft und der Industrieforschung. Besonders dankbar bin ich für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Frau Dr. Birgit Fischer für ihre immer wieder unterstützende und motivierende Art, insbesondere bei dem letzten gemeinsam durchgeführten Experiment am ESRF mit **Dr. Leonard Müller** und **Prof. Dr. Joachim Wagner**. Sie sollte recht behalten - «bis in ein paar Wochen» - alles eine Frage der zeitlichen Einheit.

Herrn Dr. Michael Sztucki (ESRF, Grenoble) und **Herrn Dr. Anders Madsen** (heute European XFEL GmbH, Hamburg, vormals ESRF, Grenoble) danke ich für ihre Unterstützung bei den Synchrotonexperimenten an der Beamline ID 2 respektive an der Beamline ID 10A am ESRF.

Herrn Dr. Robert Müller (Institut für Photonische Technologien, IPHT) für die durchgeführten Magnetisierungsmessungen.

Frau Sylvia Kuhn für das Anfertigen einer Vielzahl von TEM-Aufnahmen sowie für die morgend- und abendliche Fahrgemeinschaft. Sie brachte mir den Deutschlandfunk, empfangen per Mittelwelle, näher. Zudem verlor ich immer mehr die Angst vor rostenden, über 20 Jahre alten Mittelklassewagen mit einem Sternemblem auf der Motorhaube.

Herrn Dr. Harald Natter für Beschaffung diverser Literatur und die technische Unterstützung der XRD-Messungen.

Herrn Jörg Dörrenbächer, Herrn Norbert Ochs, Herrn Hans-Peter (Peter) Skohoutil und **Herrn Jens Wiegert** für die Unterstützung in den technischen Belangen. Den drei Erstgenannten auch für die gemeinsam, angenehm verbrachten Mittagspausen. Sie führten mich in die kulinarischen Geheimnisse auf und um den Campus außerhalb der Mensa ein. Nur an den Zufall, dass **Herr Norbert Ochs** immer die kleinste Portion des gleichen Essens serviert bekommen hat, kann ich nicht so richtig glauben. Die Stochastik sollte in den Grundzügen auch für die Essensverteilung gelten. Zumal beim Knobbelspiel ums sommerliche Erfrischungseis, wenn nicht gerade augenscheinlich einer Gewichtung einer gewissen Wahrscheinlichkeit nachgeholfen wurde, die Bilanz des Bezahlens recht ausgeglichen war.

Herrn Josef (Joschi) M. Wilhelm für das ständige Organisieren von Laborbedarf und Chemikalien, ohne die die Synthesen nicht möglich gewesen wären. Außerdem habe ich von ihm viel über das «saarländische Organisieren» gelernt.

Frau Petra Theobald für ihre Hilfe bei allen bürokratischen Angelegenheiten.

Allen Kollegen und Kolleginnen für das hervorragende Arbeitsklima.

Dr. Michael Schmitt für die gemeinsamen Kolloquien im Rahmen des Fortgeschrittenen Praktikums, das uns den Spitznamen «den Großen und den Kleinen» einbrachte. Obwohl wir den Studenten immer, dank unseres ausgetüftelten Fragenkataloges, die gleichen Fragen gestellt haben, um eine Ungleichbehandlung auszuschließen, hatten wir den Ruf der «Bösen Jungs», da wir angeblich die schwersten Fragen gestellt hätten aber nie die gleichen. Unsere selbstentwickelten Protokolle belegen aber was anderes, es waren immer die gleichen Fragen.

Frau Dr. Vivien Annel für das angenehme Teilen eines Büros. Sie wusste wann ich nicht ansprechbar war.

Zuletzt gilt meiner **Familie** besonderer Dank: meiner **Schwester** für die Unterstützung, wann immer ich sie gebraucht habe, meinen **Eltern** verdanke ich mehr als ich in Worte fassen kann.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben; keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, den 01.10.2012

Christian Märkert